



Etude de phénomènes non linéaires du second ordre dans les milieux diffusants en phase liquide. Définition et étude d'une configuration adaptée.

Paul Lemailet

► To cite this version:

Paul Lemailet. Etude de phénomènes non linéaires du second ordre dans les milieux diffusants en phase liquide. Définition et étude d'une configuration adaptée.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2008. Français. NNT : . tel-00266422

HAL Id: tel-00266422

<https://theses.hal.science/tel-00266422>

Submitted on 22 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*École Doctorale Sciences de la Matière, de l'Information et de la santé
(ED SMIS 0373)*

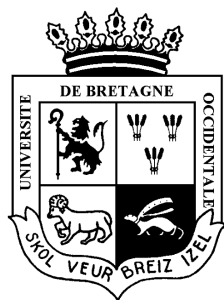
THÈSE de DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

U.F.R. SCIENCES ET TECHNIQUES DE BREST

SPÉCIALITÉ: ÉLECTRONIQUE ET OPTIQUE



par

Paul LEMAILLET

*Étude de phénomènes non linéaires du second ordre
dans les milieux diffusants en phase liquide.
Définition et étude d'une configuration adaptée.*

Soutenue le 11 Janvier 2008 devant la commission d'examen composée de:

Président	Gilles LEMERCIER	Maître de Conférences, ENS Lyon
Rapporteur	Joseph ZYSS	Professeur, ENS Cachan
Rapporteur	Pierre-François BREVET	Professeur, Université de Lyon 1
	Jack CARIOU	Professeur, U.B.O. Brest
	Bernard LEJEUNE	Professeur, U.B.O. Brest
	Yves LE MEST	Professeur, U.B.O. Brest

Recherches effectuées au **Laboratoire de Spectrométrie et Optique Laser**
6, Avenue Victor Le Gorgeu, C.S. 93837, 29238 BREST Cedex 3

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Spectrométrie et Optique Laser de la faculté des Sciences de Brest (Université de Bretagne Occidentale) sous la direction scientifique de Messieurs Bernard Le Jeune et Jack Cariou, professeurs. Je tiens, en premier lieu, à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli au laboratoire et m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du Programme Pluri Formations LYOPO (<http://www.univ-brest.fr/lyopo>) en collaboration avec une équipe de chimistes (UMR 6521) et je tiens donc à présenter mes remerciements à Messieurs Jack Cariou et Alain Le Bihan qui furent à l'origine du projet et sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour.

Je remercie aussi vivement Monsieur Bernard Le Jeune pour tout le temps qu'il a pu me consacrer, sans faillir, pour toutes ces questions qui sans lui seraient sans doute restées sans réponse, pour ses conseils avisés, pour sa patience, pour son extrême gentillesse et pour avoir su m'épauler dans les moments les plus difficiles.

Je suis d'autre part sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Joseph Zyss et Pierre-François Brevet en acceptant d'examiner ce travail ainsi que Messieurs Gilles Lemerrier et Yves Le Mest en participant à ce jury.

J'adresse également mes remerciements sincères à Messieurs Sylvain Rivet et Fabrice Pellen avec qui j'ai eu un immense plaisir à travailler et au contact de qui j'ai énormément appris. Leurs conseils et suggestions furent à l'origine des publications sur lesquelles s'est appuyé ce travail de thèse. Ces publications ont par ailleurs été grandement améliorées par l'œil scrutateur et avisé de Marie-Paule Friocourt qui non seulement aidé à leur expression dans un anglais correct mais également contribué à en améliorer la structure logique. Merci Marie-Paule pour ce temps passé sur ces travaux.

Je tiens également à remercier les autres membres du laboratoire et ceux qui y étaient au début de ma thèse pour leur soutien et tous ces bons moments passés ensemble. Au cours de ce travail, Monsieur Guy Zion a apporté le plus grand soin aux réalisations mécaniques et a aussi soigné certains schémas et dessins qui apparaissent dans ce manuscrit. Je le remercie pour cette aide.

Je n'oublie pas de remercier les collègues chimistes qui ont été compréhensifs pour le partage du matériel et notamment celui du laser.

Merci aux amis et membres de ma famille qui sont venus m'encourager le jour de ma soutenance.

Je tiens enfin à remercier du fond du cœur Hélène pour son soutien et toute l'aide qu'elle a pu m'apporter pendant ces longues années de thèse.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	5
1 Description du phénomène de diffusion harmonique de la lumière	9
1.1 Introduction	9
1.2 Formalisme cartésien	11
1.2.1 Expression cartésienne de l'intensité diffusée	11
1.2.2 Lien avec les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité	13
1.3 Formalisme sphérique	14
1.3.1 Décomposition d'un tenseur d'ordre trois en composantes irréductibles	15
1.3.2 Expression de l'intensité de la lumière diffusée dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman	18
1.3.3 Expression de l'intensité de la lumière diffusée dans le cadre général de la diffusion hyper-Rayleigh	22
1.4 Conclusion	23
2 Conception du dispositif expérimental de diffusion harmonique de la lumière	25
2.1 Introduction	25
2.2 Polarisation de la lumière	25
2.2.1 Présentation	25
2.2.2 Concept de lumière polarisée	26
2.2.3 Formalisme de Jones	28
2.2.3.1 Vecteur de Jones	28
2.2.3.2 Matrice de Jones	30
2.3 Choix de l'architecture du montage	31

2.4	Expression de l'intensité diffusée	32
2.5	Conditionnement du système expérimental	34
2.5.1	Principe	34
2.5.2	Application du critère de conditionnement	36
2.5.3	Influence du conditionnement sur les erreurs commises sur les in- variants rotationnels	38
2.6	Configuration expérimentale	41
2.6.1	Source	45
2.6.2	Mise en forme du faisceau	45
2.6.3	Génération et analyse des états de polarisation	46
2.6.3.1	Lames quart d'onde	47
2.6.3.2	Polariseurs	47
2.6.4	Détection	48
2.6.5	Numérisation	48
2.7	Conclusion	50
3	Étalonnage du montage polarimétrique	51
3.1	Introduction	51
3.2	Étalonnage individuel des lames	53
3.2.1	Principe de détermination des paramètres de chaque lame de phase	53
3.2.2	Estimation des incertitudes sur les paramètres de la lame	56
3.2.3	Montage	57
3.2.4	Résultats	57
3.3	Étalonnage au moyen d'un milieu convertisseur de longueur d'onde . . .	63
3.3.1	Principe	63
3.3.2	Choix de l'axe optique	64
3.3.3	Calcul du champ de seconde harmonique sortant de la lame de quartz	68
3.3.4	Caractéristiques optiques du quartz et épaisseur de la lame . . .	71
3.3.4.1	Pouvoir rotatoire du quartz	71
3.3.4.2	Indice de réfraction du quartz	71
3.3.4.3	Épaisseur de la lame de quartz	72
3.3.5	Montage	73
3.3.6	Détermination expérimentale des paramètres a et b	74
3.3.6.1	Principe	74
3.3.6.2	Mesures et résultats	78

3.3.7	Étalonnage de la lame de phase d'entrée seule	78
3.3.7.1	Principe de détermination des paramètres de la lame L1	78
3.3.7.2	Estimation de l'incertitude sur les paramètres de la lame	82
3.3.7.3	Choix des incréments angulaires et optimisation	83
3.3.7.4	Résultats expérimentaux	84
3.3.8	Étalonnage de la lame de phase de sortie seule en présence de la lame d'entrée	85
3.3.8.1	Principe de détermination des paramètres de la lame . .	85
3.3.8.2	Résultats expérimentaux	88
3.4	Conclusion	90
4	Résultats expérimentaux	93
4.1	Introduction	93
4.2	Expériences sur une molécule unidimensionnelle : le DR1	93
4.2.1	Présentation de la molécule	93
4.2.2	Détermination des invariants rotationnels au moyen d'un montage simple	94
4.2.2.1	Principe	94
4.2.2.2	Montage	98
4.2.2.3	Résultats expérimentaux	100
4.2.3	Détermination des invariants rotationnels en utilisant notre pola- rimètre	101
4.2.4	Expression de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ dans le cadre de la diffusion hyper-Rayleigh . .	101
4.2.5	Montage	104
4.2.6	Résultats expérimentaux	105
4.3	Expériences sur une molécule octupolaire : le Cristal Violet	108
4.3.1	Présentation de la molécule	108
4.3.2	Résultats expérimentaux	108
4.4	Conclusion	111
A	Composantes sphériques du tenseur d'hyper-polarisabilité en fonction des composantes moléculaires	117
A.1	Considérations de symétrie	117
A.2	Cas général de l'HRS	120
A.2.1	Molécules planes	120
A.2.2	Molécules de groupe de symétrie $\bar{4}3m - T_d$ (cubique)	122
A.3	Cas de l'hypothèse de Kleinman : tenseur complètement symétrique . . .	122

B Composantes sphériques du tenseur \mathbf{F} pour exprimer I_{\parallel} et I_{\perp}	125
B.1 Détection à 90° et polarisation incidente linéaire en rotation d'angle 2ϕ (dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman)	125
B.2 Polarisation incidente verticale et détection suivant un angle Γ (hors Kleinman)	127
C Vecteur et Matrices de Jones	129
D Propagation de l'erreur	131
D.1 Cas d'une variable à une dimension	131
D.2 Cas d'une variable multi-dimensionnelle	132
D.3 Généralisation et expression matricielle de la propagation de l'erreur . .	133
E Fonctions utilisées dans l'étalonnage des lames de phase au moyen de la lame de quartz référence	137
E.1 Fonctions \mathcal{F} relatives à l'étalonnage de la lame quart d'onde d'entrée . .	137
E.2 Fonctions \mathcal{G} relatives à l'étalonnage de la lame quart d'onde de sortie . .	139
Principaux symboles et notations	141
Bibliographie	150
Table des figures	151

Introduction

La mise en évidence de phénomènes d'optique non-linéaire [1] est historiquement liée à la mise au point des premiers lasers qui seuls pouvaient imposer à la matière des champs électromagnétiques suffisamment intenses pour que l'approximation linéaire ne soit plus valable. Les matériaux inorganiques furent les premiers à être étudiés en optique non-linéaire et sont utilisés sous forme de mono-cristaux, pour générer, par exemple, à partir d'une source Nd :YAG à 1064 nm , du rayonnement laser visible (532 nm) et ultraviolet (355 nm) par doublage et triplage de fréquence [2].

Certains composés organiques présentent une grande efficacité non-linéaire et constituent des matériaux de choix pour des applications optoélectroniques. Ils présentent l'avantage de permettre une grande variabilité des structures chimiques et leur association avec des polymères a ouvert la voie à la réalisation de composants électro-optiques. L'élément de base pour créer un circuit optique est un séparateur de type Y [3–7] permettant de diviser un guide d'onde en deux ou de recomposer deux guides en un seul. Une application prometteuse est la réalisation de modulateurs électro-optiques basés sur un dispositif interférométrique de type Mach-Zehnder (Fig. 1). Le principe consiste à séparer un faisceau laser en deux, à moduler l'indice de réfraction par effet Pockels en appliquant un champ électrique sur un bras contenant des chromophores optiquement non-linéaires. L'onde ainsi modulée en phase interfère avec l'onde non modulée à la sortie de l'interféromètre, ce qui transforme la modulation de phase en modulation d'amplitude [8,9].

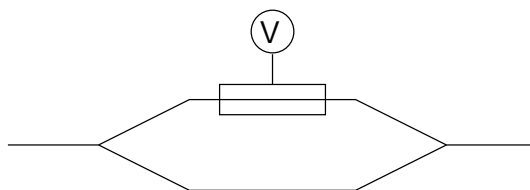


FIG. 1 – Interféromètre de type Mach-Zehnder

La conversion de longueur d'onde télécom est un autre domaine d'application de ces polymères optiquement actifs. Cependant, leur utilisation est actuellement limitée par des problèmes de pertes par absorption dans les polymères pour une longueur d'onde située dans la bande télécom, autour de 1550 nm . Par ailleurs, de fortes pertes proviennent du fait que la longueur d'onde doublée, ou longueur d'onde de seconde harmonique, se situe dans la bande d'absorption des chromophores optiquement non-linéaires [10]. Ainsi apparaît la nécessité d'optimiser les chromophores dédiés à ce type de conversion de longueur d'onde [11]. Un autre champ d'application des polymères fonctionnalisés par des molécules optiquement non-linéaires est le stockage optique de données. La résolution spatiale constitue un paramètre essentiel pour ce type d'application et les processus non linéaires présentent l'avantage de nécessiter une concentration énergétique élevée qui peut être obtenue dans une petite région proche du point de focalisation d'un faisceau laser [12–14].

L'optimisation de chromophores pour des applications spécifiques nécessite le développement de méthodes de caractérisation moléculaire. Les molécules à forte non-linéarité ont tout d'abord suivi le modèle de la "diode moléculaire" pour laquelle le système conjugué assure le transfert de charges entre un groupement donneur d'électrons et un groupement accepteur. La méthode de caractérisation de ces édifices moléculaires à moment dipolaire permanent consiste alors à briser la centro-symétrie d'une solution les contenant au moyen d'un champ électrique statique (Electric Field Induced Second Harmonic Generation, EFISHG) [15–17]. En effet, l'émission de seconde harmonique par un milieu centro-symétrique est impossible et l'EFISHG est donc limitée à la caractérisation de molécules polaires. De plus, cette technique requiert de connaître les valeurs du moment dipolaire μ et du tenseur de seconde hyper-polarisabilité γ de la molécule considérée, l'intensité du signal mesuré étant proportionnelle à $\gamma + \frac{\mu\beta}{5kT}$ (k la constante de Boltzmann, T la température). Enfin, seule la composante vectorielle du tenseur d'hyper-polarisabilité β est accessible par ce type de mesure. La caractérisation de molécules non polaires est cependant possible en utilisant la technique de diffusion hyper-Rayleigh (Hyper Rayleigh Scattering, HRS) [18, 19] pour laquelle ce sont les fluctuations locales de position et d'orientation des molécules en solution qui sont à l'origine de la brisure locale de symétrie permettant au signal de seconde harmonique d'être détecté. L'intensité du signal mesuré est alors indépendante du moment permanent μ et du tenseur de seconde hyper-polarisabilité γ mais dépend de la totalité des composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité β . L'HRS est donc une technique permettant d'accéder à une information plus riche sur les molécules considérées et permet potentiellement d'analyser une plus grande famille de molécules, que celles-ci soient polaires ou non.

L'analyse repose entre autre sur le choix crucial de la longueur d'onde du faisceau incident. Ainsi, cette technique de mesure peut-elle être associée à profit avec une source accordable en longueur d'onde.

La polarimétrie consiste à observer, à travers une succession d'éléments polarisants (codage et décodage polarimérique), les transformations de l'onde optique engendrées par un milieu et acquérir de ce fait une connaissance de celui-ci. La réponse non-linéaire de la solution porte des informations sur le chromophore étudié, notamment sa symétrie. En associant HRS et analyse polarimétrique, nous pouvons donc *a priori* accéder à une information plus fournie sur le comportement non linéaire des molécules étudiées.

Ces considérations, associées à la présence au Laboratoire de Spectrométrie et Optique Laser (LSOL) d'une source impulsienne nanoseconde accordable en longueur d'onde de l'UV ($222,5\text{ nm}$) à l'infrarouge (1750 nm), nous ont conduit à mettre en place un spectro-polarimètre dédié aux mesures de diffusion hyper-Rayleigh.

Ce manuscrit s'organise suivant le découpage suivant : **le premier chapitre** est consacré aux fondements théoriques de la diffusion hyper-Rayleigh. Il s'appuie sur la décomposition sphérique du tenseur d'hyper-polarisabilité en composantes irréductibles, pour mettre en évidence que seulement six informations, ou *invariants sphériques*, sont accessibles sur la solution étudiée dans le cadre d'une expérience de HRS. L'extraction de ces six informations requiert la détection au minimum de six états de polarisation de la lumière diffusée, ceux-ci ne devant pas seulement être linéaires mais également elliptiques [20]. **Le second chapitre** est consacré à la présentation du concept de polarisation de la lumière et rappelle un formalisme vectoriel permettant sa description. Celui-ci est ensuite appliqué à la diffusion hyper-Rayleigh et au principe de notre polarimètre puis nous présentons une optimisation de la configuration expérimentale choisie. Enfin, nous décrivons les différents éléments constitutifs du montage. **Le troisième chapitre** est dédié à l'étalonnage du polarimètre, préalable nécessaire afin de réduire les erreurs de mesure. Une nouvelle procédure basée sur l'utilisation d'un milieu convertisseur de longueur d'onde y est présentée. Enfin, **le quatrième chapitre** concerne la validation de notre méthode de mesure par la caractérisation de deux molécules optiquement non-linéaires abondamment étudiées dans la littérature.

Chapitre 1

Description du phénomène de diffusion harmonique de la lumière

1.1 Introduction

Lorsqu'une onde optique se propage dans un milieu transparent, son champ électrique excite le nuage électronique de chaque atome constituant la matière. Cette matière peut être modélisée en première approximation par un ensemble de dipôles électriques et sous l'effet de l'onde, chaque dipôle acquiert un moment dipolaire ou *polarisation moléculaire*. Si l'excitation de l'onde est de faible amplitude, le moment dipolaire reste proportionnel au champ exciteur et les dipôles oscillent à la même fréquence que l'onde : la réponse du milieu est *linéaire*. Certains lasers produisent des ondes dont l'éclairement est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle d'une source classique. Dans cette gamme des forts champs électriques, la polarisation moléculaire ne s'exprime plus uniquement comme une fonction linéaire du champ ; des termes d'ordres supérieurs correspondant au domaine de l'optique *non-linéaire* apparaissent alors et si nous nous limitons à l'ordre 3, nous avons :

$$\mathbf{p} = \mu + \alpha \mathbf{E} + \beta \bullet \mathbf{E} \mathbf{E} + \gamma \bullet \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (1.1)$$

où μ représente le moment dipolaire propre de la molécule, α est le tenseur de polarisabilité linéaire, β est le tenseur d'hyper-polarisabilité et γ est le tenseur de seconde hyper-polarisabilité.

Le travail que nous présentons ici s'intéresse aux processus du second ordre et donc au tenseur d'hyper-polarisabilité β . Le cas général correspond à la situation d'*addition de fréquences* où deux faisceaux incidents interagissent avec le milieu considéré. Dans

le cas d'un seul faisceau incident, le milieu réalise un couplage du champ électrique avec lui-même, la lumière émise ayant alors une fréquence double de celle du faisceau incident : c'est le doublage de fréquence ou *génération de seconde harmonique*. Nous pouvons alors déduire de la relation (1.1) que pour des molécules présentant un centre d'inversion, \mathbf{p} doit changer de signe par inversion du signe de \mathbf{E} ce qui implique une nullité du tenseur d'hyper-polarisabilité. L'émission de signal de seconde harmonique est impossible dans ce cas, le choix de molécules non centro-symétriques constitue donc une première condition de symétrie pour l'émission de seconde harmonique. Au niveau macroscopique, le milieu étudié ne doit pas présenter une symétrie d'inversion [21] puisque les chromophores peuvent alors émettre en opposition de phase avec pour conséquence une nullité du signal global émis. Ceci constitue une seconde condition de symétrie.

Afin de déterminer les composantes du tenseur β de molécules prototypes et donc disponibles en faibles quantités, nous sommes amenés à les analyser en phase liquide. Le milieu étudié présente donc une symétrie d'inversion qu'il faut briser pour obtenir un signal de seconde harmonique, ce qui est réalisé dans un premier type d'expérience, dite d'EFISHG (Electric Field Induced Second Harmonic Generation). Il s'agit d'orienter les molécules par un champ électrique statique, le signal de seconde harmonique émis par l'ensemble des molécules de même orientation étant alors cohérent et détecté suivant la direction du faisceau incident. Outre le fait que ce type d'expérience nécessite l'usage de molécules polaires, l'intensité mesurée ne permet pas d'accéder au maximum d'information sur le tenseur d'hyper-polarisabilité mais à une projection de celui-ci sur la direction du champ d'orientation. De plus, cette intensité, proportionnelle à $\gamma + \mu\beta/5kT$, dépend alors de la température et du tenseur de seconde hyper-polarisabilité γ correspondant au couplage de 3 champs, le champ d'orientation statique et le champ de l'onde incidente avec lui-même. La mesure ne permet donc pas d'obtenir directement l'information sur le tenseur de seconde harmonique et requiert un contrôle rigoureux de la température de l'échantillon.

L'émission de seconde harmonique par un phénomène de *diffusion harmonique de la lumière (DHL)* est cependant possible malgré l'isotropie du milieu [18]. Ce sont alors les fluctuations de position et d'orientation des molécules émettrices qui entraînent une brisure locale de symétrie permettant ainsi la détection d'un signal non-linéaire. Cette expérience est également nommée *diffusion hyper-Rayleigh (Hyper Rayleigh Scattering, HRS)*. Elle concerne des molécules polaires ou non et permet d'obtenir une information sur la totalité des composantes du tenseur. Cependant, le signal émis reste faible du fait des orientations aléatoires des molécules diffusantes.

Nous nous proposons d'exprimer maintenant l'intensité de la lumière diffusée en

seconde harmonique pour une expérience de diffusion hyper-Rayleigh. Cette intensité est tout d'abord exprimée en utilisant un *formalisme cartésien* ; un *formalisme sphérique* plus pertinent est ensuite présenté.

1.2 Formalisme cartésien

1.2.1 Expression cartésienne de l'intensité diffusée

Considérons le cas général de deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ de fréquences $\omega_1 \neq \omega_2$ qui interagissent au sein d'une solution isotrope et éventuellement centro-symétrique [22] :

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\omega_1) &= \mathbf{E}^{\omega_1} \exp i(\mathbf{k}_1 \mathbf{r} - \omega_1 t) \\ \mathbf{E}(\omega_2) &= \mathbf{E}^{\omega_2} \exp i(\mathbf{k}_2 \mathbf{r} - \omega_2 t)\end{aligned}\tag{1.2}$$

où $k_i = n_i \frac{\omega_i}{c}$, $n_i = n(\omega_i)$, dans l'hypothèse de champs d'amplitudes lentement variables.

Chaque molécule possède une réponse du second ordre et le moment dipolaire associé projeté suivant la direction cartésienne I du repère du laboratoire (Fig. 1.1) est de la forme :

$$p_I(\mathbf{r}) = \sum_{K,L} \beta_{IKL}(\mathbf{r}) E_K(\omega_1) E_L(\omega_2)\tag{1.3}$$

où $E_K(\omega_1)$ et $E_L(\omega_2)$ sont les composantes suivants les directions cartésiennes J et K du repère du laboratoire relatives aux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$.

En utilisant une sommation implicite pour alléger l'écriture et en introduisant les expressions des champs excitateurs, nous obtenons pour la partie sommation de fréquences :

$$\begin{aligned}p_I(\mathbf{r}) &= \beta_{IKL}(\mathbf{r}) E_K(\omega_1) E_L(\omega_2) \\ &= \beta_{IKL}(\mathbf{r}) E_K^{\omega_1} E_L^{\omega_2} \exp i[(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \mathbf{r} - (\omega_1 + \omega_2)t]\end{aligned}\tag{1.4}$$

Ainsi, il y a une oscillation dipolaire à la fréquence somme $\omega_1 + \omega_2$. Nous avons simplifié la notation en ne conservant que la dépendance en \mathbf{r} indiquant la position de la molécule de diffusant considérée par rapport au référentiel du laboratoire, i.e. $p_I(\mathbf{r}) \equiv p_I(\omega_1 + \omega_2, \mathbf{r})$ et $\beta_{IKL}(\mathbf{r}) \equiv \beta_{IKL}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2, \mathbf{r})$.

Chaque dipôle oscillant génère un champ à la pulsation $\omega_1 + \omega_2$ donc le champ émis

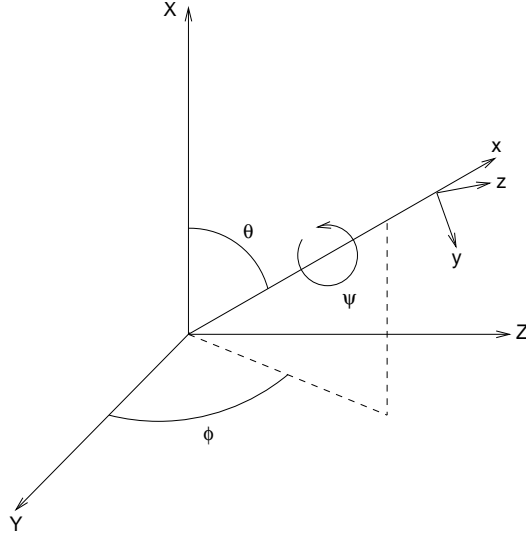


FIG. 1.1 – Repère du laboratoire et angles d'Euler

par une molécule située en \mathbf{r}_v et observée en \mathbf{r}' est :

$$E_I(\omega_1 + \omega_2, \mathbf{r}', \mathbf{r}_v) = g(\mathbf{r}_v) p_I(\mathbf{r}_v) \exp[ik |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_v|] \quad (1.5)$$

où $k = k_{\omega_1 + \omega_2} = n_{\omega_1 + \omega_2} \frac{\omega_1 + \omega_2}{c}$ et $g(\mathbf{r}_v)$ est un coefficient de proportionnalité. Pour toute les molécules observées en \mathbf{r}' , nous avons :

$$E_I(\omega_1 + \omega_2, \mathbf{r}') = \sum_v E_I(\omega_1 + \omega_2, \mathbf{r}', \mathbf{r}_v) \quad (1.6)$$

Nous omettons maintenant le terme vectoriel \mathbf{r}' pour simplifier la notation du champ. L'intensité du champ détecté est alors exprimée comme :

$$I_{IJ}(\omega_1 + \omega_2) = \langle E_I(\omega_1 + \omega_2) E_J^*(\omega_1 + \omega_2) \rangle \quad (1.7)$$

où le symbole $\langle \rangle$ représente la moyenne temporelle sur le temps d'intégration du détecteur. En substituant (1.5) dans (1.7) :

$$\begin{aligned} I_{IJ}(\omega_1 + \omega_2) \propto & \left\langle \sum_v |g(\mathbf{r}_v)|^2 p_I(\mathbf{r}_v) p_J^*(\mathbf{r}_v) + \sum_{w \neq v} g(\mathbf{r}_w) g^*(\mathbf{r}_v) p_I(\mathbf{r}_w) p_J^*(\mathbf{r}_v) \right. \\ & \left. \times \exp[ik |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_w|] \exp[-ik |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_v|] \right\rangle \end{aligned} \quad (1.8)$$

Nous remarquons que $I = J$ (respectivement $I \neq J$) pour une polarisation rectiligne

(respectivement non-rectiligne) de la lumière détectée. La sommation simple correspond au processus de diffusion incohérente et la sommation double à la diffusion cohérente, nulle dans le cas d'une orientation aléatoire des particules diffusantes. Il reste :

$$\begin{aligned} I_{IJ}(\omega_1 + \omega_2) &\propto \left\langle \sum_v |g(\mathbf{r}_v)|^2 p_I(\mathbf{r}_v) p_J^*(\mathbf{r}_v) \right\rangle \\ &\propto \left\langle \sum_v |g(\mathbf{r}_v)|^2 \beta_{IKL}(\mathbf{r}_v) \beta_{JMN}^*(\mathbf{r}_v) E_K E_L E_M^* E_N^* \right\rangle \end{aligned} \quad (1.9)$$

En invoquant le théorème d'ergodicité, cette moyenne temporelle peut être remplacée par une moyenne spatiale calculée sur l'ensemble des positions de chaque molécule. Celle-ci peut être alors transformée en une moyenne sur toutes les orientations possibles d'une seule molécule [18], aboutissant à :

$$\begin{aligned} I_{IJ}(\omega_1 + \omega_2) &= NG \langle p_I p_J^* \rangle \\ &= NG \langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* E_K E_L E_M^* E_N^* \rangle \\ &= NG \langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle E_K E_L E_M^* E_N^* \end{aligned} \quad (1.10)$$

où N représente la densité de molécules diffusantes, G est une constante dépendant de critères expérimentaux, $(I, J) = X, Y, Z$ suivant la direction de détection et $(K, L, M, N) = X, Y$ pour une propagation des ondes planes incidentes suivant Z .

Les termes $\langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle$ sont donc indépendants de la position de chaque molécule mais dépendent de $(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)$. Dans le cadre de la diffusion hyper-Rayleigh, $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et les termes $\langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle$ dépendent alors du couple $(2\omega, \omega)$.

1.2.2 Lien avec les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité

La mesure de l'intensité diffusée, alliée à la connaissance expérimentale du champ lumineux incident, permet d'accéder *a priori* aux termes $\langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle$ qui décrivent les phénomènes de diffusion non-linéaires présents dans la solution isotrope, pour une mesure effectuée dans le référentiel du laboratoire.

L'objectif est en général de déterminer les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité des molécules diffusantes dans le repère moléculaire donc il faut effectuer un changement de repère entre le repère du laboratoire (indices majuscules) et celui associé à chaque molécule diffusante (indices minuscules). Nous avons [23] :

$$\langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle = \sum_{\substack{r,s,t \\ u,v,w}} \langle \Phi_{Ir} \Phi_{Ks} \Phi_{Lt} \Phi_{Ju} \Phi_{Mv} \Phi_{Nw} \rangle \beta_{rst} \beta_{uvw}^* \quad (1.11)$$

où :

$$\langle \Phi_{Ir} \Phi_{Ks} \Phi_{Lt} \Phi_{Ju} \Phi_{Mv} \Phi_{Nw} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_{Ir} \Phi_{Ks} \Phi_{Lt} \Phi_{Ju} \Phi_{Mv} \Phi_{Nw} \sin(\theta) d\phi d\theta d\psi}{8\pi^2} \quad (1.12)$$

Les Φ_{Ir} sont les éléments de la matrice d'Euler reliant les axes du laboratoire (IKL, JMN) et les axes moléculaires (rst, uvw), éléments moyennés suivant toutes les directions angulaires possibles. En utilisant la convention de notation des angles d'Euler indiquée sur la figure 1.1, la matrice de passage $(x, y, z) \rightarrow (X, Y, Z)$ est :

$$\Phi = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \cos(\psi)\sin(\theta) & \sin(\theta)\sin(\psi) \\ -\cos(\phi)\sin(\theta) & -\sin(\phi)\sin(\psi) + \cos(\phi)\cos(\theta)\cos(\psi) & \sin(\phi)\cos(\psi) + \cos(\phi)\cos(\theta)\sin(\psi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) & -\sin(\psi)\cos(\phi) - \cos(\psi)\cos(\theta)\sin(\phi) & \cos(\psi)\cos(\phi) - \cos(\theta)\sin(\phi)\sin(\psi) \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

L'intégrale définie par l'équation (1.12) est donc non nulle pour certaines combinaisons des éléments de Φ [24].

L'équation (1.11) liant les termes macroscopiques et les termes d'hyper-polarisabilité moléculaires implique le calcul de nombreuses moyennes orientationnelles dont les valeurs sont bien tabulées dans la littérature [25,26]. L'inconvénient majeur de la formulation cartésienne tient au fait que les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité qui dépendent du repère choisi, sont mélangées par application des rotations de passage entre le repère moléculaire et le repère du laboratoire. Ce tenseur est l'expression de propriétés intrinsèques du milieu étudié qui ne dépendent pas *a priori* du choix du repère de représentation. Il est donc plus judicieux d'opter pour une base de représentation invariante par rotation et de passer à un formalisme dit *sphérique*.

1.3 Formalisme sphérique

La base de représentation choisie est composée d'harmoniques sphériques réduites $C_m^J(\vartheta, \varphi)$ associées à une direction de l'espace réel repérée par le couple d'angles (ϑ, φ) . Ces fonctions angulaires sont fonctions propres du groupe de rotation SO_3 et s'expriment comme [27] :

$$C_m^J(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2J+1}} Y_m^J(\vartheta, \varphi) \text{ avec } -J \leq m \leq J \quad (1.14)$$

où les $Y_m^J(\vartheta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques. Les fonctions $C_m^J(\vartheta, \varphi)$ sont normalisées, i.e. $\|C^J\| = 1$.

Un tenseur apparaissant sous sa forme irréductible vis-à-vis des rotations voit par définition ses composantes se transformer comme des harmoniques sphériques [28]. Il va donc s'agir de déterminer la décomposition en composantes irréductibles d'un tenseur d'ordre 3.

1.3.1 Décomposition d'un tenseur d'ordre trois en composantes irréductibles

Nous nous intéressons tout d'abord au cas d'un tenseur d'ordre 1, c'est à dire un vecteur. Posons :

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

pour lequel nous effectuons le changement de base suivant :

$$\mathbf{V}_s = \begin{bmatrix} V_1 \\ V_0 \\ V_{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(V_x + iV_y) \\ V_z \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x - iV_y) \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

Si nous comparons cette expression avec celle de $C_m^1(\vartheta, \varphi)$, l'harmonique sphérique réduite d'ordre 1,

$$C_m^1(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_m^1(\vartheta, \varphi) = \begin{bmatrix} C_1^1 \\ C_0^1 \\ C_{-1}^1 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{V_x^2 + V_y^2}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(V_x + iV_y) \\ V_z \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x - iV_y) \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

nous constatons que \mathbf{V}_s se transforme comme $C_m^1(\vartheta, \varphi)$. Un vecteur apparaît donc naturellement sous sa forme irréductible vis-à-vis des rotations.

Un produit tensoriel de deux tenseurs exprimés sous leurs formes irréductibles aboutit à une décomposition du résultat en composantes irréductibles [29] donc en partant

d'un tenseur d'ordre 1, nous allons construire de proche en proche un tenseur d'ordre 2 puis d'ordre 3 afin d'en déterminer la décomposition en composantes irréductibles.

Une matrice est un tenseur d'ordre 2 obtenu en réalisant le produit tensoriel de deux vecteurs, noté $1 \otimes 1$. Ceci correspond à la composition de deux harmoniques sphériques d'ordre 1, composition obéissant aux règles de sélection basées sur les propriétés des coefficients de Clebch-Gordan [30]. Ainsi, pour deux harmoniques sphériques d'ordre J_1 et J_2 , l'ordre du résultat est tel que [31] :

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2 \quad (1.18)$$

Une matrice se décompose donc en composantes irréductibles comme :

$$1 \otimes 1 = 0 \oplus 1 \oplus 2 \quad (1.19)$$

où \oplus symbolise la somme tensorielle directe des composantes irréductibles du tenseur d'ordre 2.

Dans le cas d'un tenseur symétrique d'ordre n , la décomposition en composantes irréductibles est limitée aux composantes uniques d'ordre J telle que $n + J$ soit paire [27, 32] donc que :

$$(1 \otimes 1)_{sym} = 0 \oplus 2 \quad (1.20)$$

Un tenseur d'ordre 3 est obtenu en réalisant le produit tensoriel d'un tenseur d'ordre 1 et d'un tenseur d'ordre 2, soit :

$$1 \otimes 2_{Reductible} = 1 \otimes (0 \oplus 1 \oplus 2) \quad (1.21)$$

En développant cette expression :

$$1 \otimes (0 \oplus 1 \oplus 2) = (1 \otimes 0) \oplus (1 \otimes 1) \oplus (1 \otimes 2) \quad (1.22)$$

Il s'agit de la somme directe de tenseurs réductibles d'ordres 1, 2 et 3 soit :

$$1 \otimes (0 \oplus 1 \oplus 2) = 1 \oplus (0 \oplus 1 \oplus 2) \oplus (1 \oplus 2 \oplus 3) \quad (1.23)$$

Un tenseur d'ordre 3 se décompose donc en un tenseur d'ordre 0 (scalaire), trois tenseurs d'ordre 1 (vecteur), deux tenseurs d'ordre 2 (déviateur) et un tenseur d'ordre

3 (septeur). Ceci correspond au cas le plus général de la diffusion paramétrique de la lumière (*Parametric Light Scattering : PLS*) où deux champs incidents de fréquences différentes sont couplés par le milieu de diffusion [27] :

$$\beta_{PLS} \sim 0 \oplus (1 \oplus 1 \oplus 1) \oplus (2 \oplus 2) \oplus 3 \quad (1.24)$$

Dans le cas de la diffusion hyper-Rayleigh, il y a un seul champ incident donc le tenseur d'ordre 3 est symétrique vis-à-vis de deux indices. Ceci correspond au produit d'un tenseur d'ordre 1 et d'un tenseur d'ordre 2 symétrique :

$$\begin{aligned} 1 \otimes (1 \otimes 1)_{sym} &= 1 \otimes (0 \oplus 2) \\ &= (1 \otimes 0) \oplus (1 \otimes 2) \\ &= 1 \oplus (1 \oplus 2 \oplus 3) \end{aligned} \quad (1.25)$$

Donc le tenseur d'hyper-polarisabilité se décompose de manière irréductible comme deux composantes vectorielles, une composante matricielle et une composante tensorielle d'ordre 3 :

$$\beta_{HRS} \sim (1 \oplus 1) \oplus 2 \oplus 3 \quad (1.26)$$

Dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman où la fréquence incidente et la fréquence harmonique se trouvent hors de la bande d'absorption des molécules diffusantes, nous pouvons appliquer les relations de symétrie de Kleinman qui imposent une symétrie complète du tenseur d'hyper-polarisabilité [33]. Dans la décomposition en composantes irréductibles d'ordre J ne subsistent alors que les composantes uniques pour lesquelles la somme $3 + J$ est paire donc :

$$(1 \otimes 2)_{sym} = 1 \oplus 3 \quad (1.27)$$

Donc :

$$\beta_{Kleinman} \sim 1 \oplus 3 \quad (1.28)$$

Dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman, le tenseur d'hyper-polarisabilité se décompose donc de manière irréductible comme une seule composante vectorielle et une composante tensorielle d'ordre 3.

1.3.2 Expression de l'intensité de la lumière diffusée dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman

De manière générale, la forme sphérique d'un tenseur T réductible d'ordre n est telle que [27] :

$$T = \sum_{\nu, J} T^{\nu, J} \text{ avec } T^{\nu, J} = \sum_{-J \leq m \leq J} T_m^{\nu, J} C_m^J \quad (1.29)$$

où l'indice ν distingue les parties indépendantes de même ordre J .

Si nous considérons l'équation (1.28) donnant la décomposition en composantes irréductibles du tenseur d'hyper-polarisabilité dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman :

$$\beta_{Kleinman} = \beta^{J=1} \oplus \beta^{J=3} \quad (1.30)$$

D'après (1.29) :

$$\beta = \sum_{\substack{J=1,3 \\ -J \leq m \leq J}} \beta_m^J C_m^J \quad (1.31)$$

où il y a disparition de l'indice ν car il n'y a pas plus d'un tenseur de même ordre.

Reprenons l'équation (1.3) :

$$p_I^{2\omega} = \sum_{K, L} \beta_{IKL} E_K^\omega E_L^\omega \quad (1.32)$$

où $p_I^{2\omega}$ correspond à la polarisation induite en seconde harmonique suivant la direction I par les composantes de directions K et L du champ incident, pour une molécule diffusante. Pour une direction de détection quelconque, nous avons :

$$\mathbf{p}^{2\omega} = \sum_I p_I^{2\omega} \mathbf{e}_I = \sum_{I, K, L} \beta_{IKL} \mathbf{e}_I E_K^\omega E_L^\omega \quad (1.33)$$

Il s'agit d'un produit contracté vis-à-vis des indices I, K et L . En formalisme sphérique, l'expression de ce produit contracté est [24] :

$$\mathbf{p}^{2\omega} = \beta \bullet F \quad (1.34)$$

où $F = \mathbf{e}^{2\omega} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega$ ($\mathbf{e}^{2\omega}$ est un vecteur unitaire correspondant à la direction de détection de la seconde harmonique).

D'après la définition générale du produit contracté de 2 tenseurs [27, 29] :

$$U \bullet V = \sum_{IKL} U_{IKL} V_{IKL} = \sum_{m,J} (-1)^{m+J+n} U_m^J V_{-m}^J \quad (1.35)$$

Pour un tenseur d'ordre $n = 3$, et dans l'hypothèse de Kleinman où $J = (1, 3)$, $(-1)^{m+J+n} = (-1)^m$ et l'expression précédente devient :

$$U \bullet V = \sum_{\substack{J=1,3 \\ -J \leq m \leq J}} (-1)^m U_m^J V_{-m}^J \quad (1.36)$$

Dans la relation (1.34), F est exprimé dans le référentiel macroscopique donc β doit l'être également. Soit $R_\Omega(\beta)_m^J$, l'expression des composantes sphériques β_m^J du tenseur d'hyper-polarisabilité dans le référentiel macroscopique, obtenue par rotation d'angle d'Euler $\Omega = (\vartheta, \varphi, \psi)$. Ainsi :

$$p^{2\omega} = \beta \bullet F = \sum_{\substack{J=1,3 \\ -J \leq m \leq J}} (-1)^m R_\Omega(\beta)_m^J F_{-m}^J \quad (1.37)$$

Pour exprimer l'intensité de la lumière diffusée par l'ensemble des molécules, nous cherchons à calculer la quantité $\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle$, la moyenne étant effectuée sur toutes les directions angulaires possibles définies par les angles d'Euler :

$$\begin{aligned} \langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle &= \left\langle \sum_{\substack{J=1,3 \\ -J \leq m \leq J}} (-1)^m R_\Omega(\beta)_m^J F_{-m}^J \sum_{\substack{K=1,3 \\ -K \leq q \leq K}} (-1)^q R_\Omega(\beta)_q^{K*} F_{-q}^{K*} \right\rangle \\ &= \sum_{m,J,q,K} (-1)^{m+q} \langle R_\Omega(\beta)_m^J R_\Omega(\beta)_q^{K*} \rangle F_{-m}^J F_{-q}^{K*} \end{aligned} \quad (1.38)$$

Nous avons :

$$\langle R_\Omega(\beta)_m^J R_\Omega(\beta)_q^{K*} \rangle = \frac{\int_\Omega R_\Omega(\beta)_m^J R_\Omega(\beta)_q^{K*} f(\Omega) d\Omega}{\int_\Omega f(\Omega) d\Omega} \quad (1.39)$$

avec $d\Omega = \sin(\theta) d\phi d\theta d\psi$ et $f(\Omega)$, une fonction de distribution orientationnelle.

Dans le cas étudié ici, la distribution des directions principales des molécules diffusantes est isotrope, ce qui entraîne que $f(\Omega) = 1$ et que :

$$\langle R_\Omega(\beta)_m^J R_\Omega(\beta)_q^{K*} \rangle = \frac{\int_\Omega R_\Omega(\beta)_m^J R_\Omega(\beta)_q^{K*} d\Omega}{8\pi^2} \quad (1.40)$$

Pour calculer l'intégrale mise en jeu dans la relation précédente, il faut exprimer les composantes $R_{\Omega}(\beta)_m^J$. Celles-ci s'obtiennent en utilisant les propriétés des harmoniques sphériques vis-à-vis des rotations. En effet, la rotation R_{Ω} d'angles d'Euler $\Omega = (\vartheta, \varphi, \psi)$ des harmoniques sphériques Y_m^J s'écrit [29] :

$$R_{\Omega}(Y)_m^J = \sum_{m'} D_{m'm}^J(\Omega) Y_{m'}^J \quad (1.41)$$

les coefficients angulaires $D_{m'm}^J(\Omega)$ étant les éléments de la matrice de Wigner. Cette relation est bien évidemment valable pour les harmoniques sphériques réduites C_m^J .

Les composantes sphériques d'un tenseur irréductible se transforment comme les harmoniques sphériques donc nous pouvons écrire que, de manière générale :

$$R_{\Omega}(T)_m^{v,J} = \sum_{m'} D_{m'm}^J(\Omega) T_{m'}^{v,J} \quad (1.42)$$

si bien que les $R_{\Omega}(\beta)_m^J$ s'expriment comme :

$$R_{\Omega}(\beta)_m^J = \sum_{m'} D_{m'm}^J(\Omega) \beta_{m'}^J \quad (1.43)$$

Ainsi :

$$\int_{\Omega} R_{\Omega}(\beta)_m^J R_{\Omega}(\beta)_q^{K*} d\Omega = \sum_{m',q'} \beta_{m'}^J \beta_{q'}^{K*} \int_{\Omega} D_{m'm}^J(\Omega) D_{q'q}^{K*}(\Omega) d\Omega \quad (1.44)$$

Il y a orthogonalité des éléments de la matrice de Wigner [29] donc :

$$\int_{\Omega} D_{m'm}^J(\Omega) D_{q'q}^{K*}(\Omega) d\Omega = \frac{8\pi^2}{2J+1} \delta_{JK} \delta_{mq} \delta_{m'q'} \quad (1.45)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \langle R_{\Omega}(\beta)_m^J R_{\Omega}(\beta)_q^{K*} \rangle &= \frac{1}{2J+1} \sum_{m',q'} \beta_{m'}^J \beta_{q'}^{K*} \delta_{JK} \delta_{mq} \delta_{m'q'} \\ &= \frac{1}{2J+1} \sum_{m'} \beta_{m'}^J \beta_{m'}^{K*} \delta_{JK} \delta_{mq} \end{aligned} \quad (1.46)$$

En substituant l'équation précédente dans l'équation (1.38), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle &= \sum_{m,J,q,K} (-1)^{m+q} \frac{1}{2J+1} \sum_{m'} \beta_{m'}^J \beta_{m'}^{K*} F_{-m}^J F_{-q}^{K*} \delta_{JK} \delta_{mq} \\
&= \sum_{m,J} \frac{1}{2J+1} \sum_{m'} \beta_{m'}^J \beta_{m'}^{J*} F_{-m}^J F_{-m}^{J*}
\end{aligned} \tag{1.47}$$

Les termes $\sum_{m'} \beta_{m'}^J \beta_{m'}^{J*}$ et $\sum_m F_{-m}^J F_{-m}^{J*}$ sont les expressions des normes des tenseurs associés. En effet, par définition de la norme d'un tenseur [29], nous avons :

$$\|T^{\nu,J}\|^2 = \sum_m T_m^{\nu,J} (-1)^m T_{-m}^{\nu,J} \tag{1.48}$$

Donc :

$$\|\beta^J\|^2 = \sum_{m'} \beta_{m'}^J (-1)^{m'} \beta_{-m'}^J \tag{1.49}$$

Comme $\beta_{m'}^{J*} = (-1)^{m'} \beta_{-m'}^J$:

$$\|\beta^J\|^2 = \sum_{m'} \beta_{m'}^J \beta_{m'}^{J*} = \sum_{m'} |\beta_{m'}^J|^2 \tag{1.50}$$

De même, comme $F_m^{J*} = (-1)^m F_{-m}^J \Rightarrow F_{-m}^{J*} = (-1)^m F_m^J$:

$$\sum_m F_{-m}^J F_{-m}^{J*} = \sum_m F_m^J F_m^{J*} = \|F^J\|^2 \tag{1.51}$$

Finalement [34] :

$$\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle = \sum_{J=1,3} \frac{1}{2J+1} \|\beta^J\|^2 \|F^J\|^2 \tag{1.52}$$

ou encore :

$$\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle = \frac{1}{3} \|\beta^{J=1}\|^2 \|F^{J=1}\|^2 + \frac{1}{7} \|\beta^{J=3}\|^2 \|F^{J=3}\|^2 \tag{1.53}$$

Il apparaît ainsi deux termes réels invariants entrants dans le calcul de $\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle$ [22,35].

Les expressions des composantes sphériques du tenseur d'hyper-polarisabilité en fonction de ses composantes cartésiennes sont détaillées en Annexe A.

1.3.3 Expression de l'intensité de la lumière diffusée dans le cadre général de la diffusion hyper-Rayleigh

Le tenseur d'hyper-polarisabilité est alors composé de termes irréductibles symétriques vis-à-vis de la permutation des trois indices cartésiens et de termes irréductibles anti-symétriques vis-à-vis de la permutation des trois indices mais symétriques vis-à-vis de la permutation de deux indices cartésiens. Suivant la notation de Maker [36] (ss symétrique et ms anti-symétrique) :

$$\beta = \beta^{ss,J=1} \oplus \beta^{ms,J=1} \oplus \beta^{ms,J=2} \oplus \beta^{ss,J=3} \quad (1.54)$$

D'après (1.35) et (1.37), nous avons (avec $\nu = ss, ms$) :

$$p^{2\omega} = \beta \bullet F = \sum_{m,\nu,J} (-1)^{m+J+n} R_{\Omega}(\beta)_m^{v,J} F_{-m}^{\nu,J} \quad (1.55)$$

L'ordre du tenseur est $n = 3$ donc $(-1)^{m+J+3+q+K+3} = (-1)^{m+q+J+K}$. Ainsi :

$$\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle = \sum_{\substack{m,v,J \\ q,v',K}} (-1)^{m+q+J+K} \langle R_{\Omega}(\beta)_m^{v,J} R_{\Omega}(\beta)_q^{v',K*} \rangle F_{-m}^{v,J} F_{-q}^{v',K*} \quad (1.56)$$

D'après (1.46) :

$$\langle R_{\Omega}(\beta)_m^{v,J} R_{\Omega}(\beta)_q^{v',K*} \rangle = \frac{1}{2J+1} \sum_{m'} \beta_{m'}^{v,J} \beta_{m'}^{v',K*} \delta_{JK} \delta_{mq} \quad (1.57)$$

Donc :

$$\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle = \sum_{\substack{J=1,2,3 \\ v,v'=ss,ms}} \frac{1}{2J+1} \left(\sum_{m'} \beta_{m'}^{v,J} \beta_{m'}^{v',J*} \right) \left(\sum_m F_{-m}^{v,J} F_{-m}^{v',J*} \right) \quad (1.58)$$

En développant cette expression nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle &= \frac{1}{3} \|\beta^{ss,J=1}\|^2 \|F^{ss,J=1}(E^\omega)\|^2 + \frac{1}{7} \|\beta^{ss,J=3}\|^2 \|F^{ss,J=3}(E^\omega)\|^2 \\
&+ \frac{1}{3} \|\beta^{ms,J=1}\|^2 \|F^{ms,J=1}(E^\omega)\|^2 + \frac{1}{5} \|\beta^{ms,J=2}\|^2 \|F^{ms,J=2}(E^\omega)\|^2 \\
&+ \frac{1}{3} \left[\left(\sum_{m'} \beta_{m'}^{ss,J=1} \beta_{m'}^{ms,J=1*} \right) \sum_m F_{-m}^{ss,J=1}(E^\omega) F_{-m}^{ms,J=1*}(E^\omega) \right. \\
&+ \left. \left(\sum_{m'} \beta_{m'}^{ms,J=1} \beta_{m'}^{ss,J=1*} \right) \sum_m F_{-m}^{ms,J=1}(E^\omega) F_{-m}^{ss,J=1*}(E^\omega) \right] \quad (1.59)
\end{aligned}$$

Il apparaît ainsi six invariants, quatre réels et deux complexes conjugués (voir l'Annexe A pour l'expression de ces composantes en fonction des composantes cartésiennes) [22, 35] .

1.4 Conclusion

Le cas spécifique de l'hypothèse de Kleinman implique que deux états distincts de la lumière diffusée sont nécessaires et suffisants pour pouvoir déterminer les termes invariants et par la suite les composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité. Ceci incite à réaliser un montage expérimental dans lequel la polarisation incidente est rectiligne et où l'analyse de polarisation de la lumière diffusée s'effectue en choisissant deux positions privilégiées du polariseur de sortie [24]. Cependant, dans le cas général de la diffusion hyper-Rayleigh, le nombre d'invariants passe à six ce qui implique de détecter au moins six états de polarisation linéairement indépendants de la lumière diffusée. Ces états de polarisation ne doivent pas seulement être rectilignes ou circulaires mais également elliptiques [35, 37, 38], ce qui justifie d'envisager la réalisation d'un montage polarimétrique [20].

Dans le chapitre suivant, après un rappel concernant le concept de polarisation de la lumière et un formalisme vectoriel le décrivant, nous présentons le principe de notre polarimètre appliqué à la diffusion hyper-Rayleigh. Nous exposons ensuite les raisons ayant mené au choix de la configuration expérimentale puis nous présentons une optimisation de cette configuration. Enfin, nous décrivons en détail les éléments constituant notre montage polarimétrique.

Chapitre 2

Conception du dispositif expérimental de diffusion harmonique de la lumière

2.1 Introduction

Le montage polarimétrique est constitué d'une source lumineuse, d'un dispositif de mise en forme permettant de générer de façon contrôlée des états de polarisation de la lumière incidente à l'échantillon, d'un dispositif d'analyse permettant de mesurer la polarisation de la lumière diffusée en seconde harmonique et d'une détection. L'intensité détectée dépend bien entendu de $\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle$ et des états de polarisation de codage et d'analyse. Le formalisme de polarisation utilisé est le formalisme de Jones que nous présenterons donc ici, après un bref rappel du concept de polarisation de la lumière. Nous appliquerons par la suite ce formalisme à l'expression de l'intensité diffusée en seconde harmonique puis nous présenterons une procédure d'optimisation de notre montage. Suivra alors une description détaillée des éléments le constituant.

2.2 Polarisation de la lumière

2.2.1 Présentation

Quatre paramètres suffisent à caractériser une onde optique : son intensité, sa fréquence, sa polarisation et sa phase. Notre oeil ne distingue pas la nature vectorielle de la lumière si bien que celle-ci a longtemps été perçue comme une grandeur scalaire. Ce n'est qu'au début XIX^{eme} siècle que la vibration transverse de la lumière a été mise en

évidence par Young et Fresnel puis avec le développement de l'électromagnétisme, la notion de polarisation a été introduite afin de comprendre ce comportement.

La polarisation d'une onde lumineuse décrit l'évolution temporelle de son vecteur champ électrique. Si cette évolution est stationnaire pendant le temps de mesure, l'onde est dite polarisée, sinon elle est partiellement ou totalement dépolarisée. Lorsqu'une onde lumineuse interagit avec un milieu, sa polarisation subit une transformation et l'étude de cette variation de l'état de polarisation de l'onde permet de caractériser le système considéré. L'étude du passage de la lumière à travers une succession d'éléments polarisants peut être facilitée par l'utilisation de divers formalismes évoqués ici.

En 1852, Stokes [39] posa les fondements de la théorie mathématique de la polarisation de la lumière en introduisant quatre paramètres associés à des grandeurs mesurables, connus sous le nom de paramètres de Stokes. Il a alors montré que cette représentation suffit à caractériser complètement l'état de polarisation d'une onde, qu'elle soit partiellement, totalement ou non polarisée. Par la suite, Poincaré [40] en 1892 démontra que l'ensemble des états purs de polarisation peut être visualisé sur une sphère, la sphère de Poincaré, dont les coordonnées cartésiennes sont trois des paramètres de Stokes.

En 1941, Jones [41–48], à travers une série de huit articles, introduisit une nouvelle méthode de calcul permettant de décrire le comportement d'une onde polarisée traversant des éléments optiques. En se basant sur la nature vectorielle d'un état de polarisation, il proposa de décrire un opérateur de polarisation par une matrice de dimensions 2×2 , dans l'espace vectoriel associé au champ électrique de l'onde. Ce formalisme, très efficace présente cependant deux inconvénients majeurs :

- les paramètres utilisés sont associés à des grandeurs complexes qui ne sont pas directement mesurables.
- il ne traite que le cas des ondes totalement polarisées.

Le formalisme de Mueller (ou de Stokes-Mueller) constitue une alternative intéressante au formalisme de Jones, puisqu'il permet non seulement de traiter des ondes polarisées comme des ondes dépolarisées, tout en étant relié à des grandeurs de dimensions énergétiques et de ce fait mesurables. Il permet de passer d'un vecteur de Stokes à un autre via une matrice réelle, dite de Mueller [49].

2.2.2 Concept de lumière polarisée

Considérons une onde plane quasi-monochromatique progressive de longueur d'onde λ et de pulsation ω . Le vecteur champ électrique de cette onde peut être décomposé en trois composantes orthogonales dans le système de coordonnées cartésiennes

(Ox, Oy, Oz) et si le faisceau optique se propage suivant la direction des z positifs, nous obtenons à l'instant t :

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_x(z, t) \\ E_y(z, t) \\ E_z(z, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{0x} \cos(\omega t - kz + \varphi_x) \\ E_{0y} \cos(\omega t - kz + \varphi_y) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

avec (E_{0x}, E_{0y}) , les amplitudes réelles positives du champ, k , la norme du vecteur d'onde tel que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et (φ_x, φ_y) , les phases définies à 2π près.

La combinaison des expressions de $E_x(z, t)$ et $E_y(z, t)$ après élimination de la variable temporelle t aboutit à l'équation de l'ellipse décrite par l'extrémité du champ électrique :

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} \cos(\varphi) = \sin^2(\varphi) \quad (2.2)$$

où $\varphi = \varphi_y - \varphi_x$ est le déphasage entre E_y et E_x

L'état de polarisation est entièrement défini par l'ensemble des paramètres de l'ellipse (Fig. 2.1), c'est-à-dire son ellipticité ϵ , son azimuth α , le déphasage φ et du sens de parcourt de l'ellipse qui dépend directement du signe de $\sin(\varphi)$. Si celui-ci est positif, l'ellipse est dite droite et par convention, cela correspond au cas où pour un observateur regardant dans la direction opposée du sens de propagation, la rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre. Dans le cas contraire, elle est dite gauche.

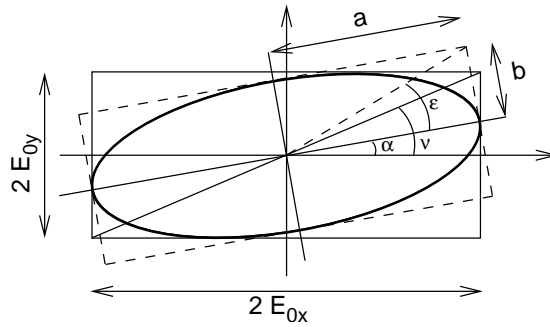


FIG. 2.1 – Ellipse de polarisation

Différentes relations relient les paramètres caractéristiques de l'ellipse de polarisation. Trois d'entre elles, dont nous ferons usage par la suite, sont présentées ici :

$$\begin{aligned}
\cos(2\nu) &= \cos(2\epsilon) \cos(2\alpha) \\
\sin(2\nu) \cos(\varphi) &= \cos(2\epsilon) \sin(2\alpha) \\
\sin(2\nu) \sin(\varphi) &= \sin(2\epsilon)
\end{aligned} \tag{2.3}$$

L'ellipse de polarisation peut, sous certaines conditions, dégénérer en un cercle ou une droite :

- lorsque $\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$ (modulo 2π), l'onde est polarisée rectilignement.
- lorsque $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ou $\varphi = \frac{3\pi}{2}$ et $E_{0x} = E_{0y}$, l'onde est polarisée circulairement.

La figure 2.2 illustre différents états de polarisation.

L'onde polarisée la plus générale correspond donc à une trajectoire elliptique de l'extrémité du vecteur champ électrique. Pour représenter cet état de polarisation et étudier son évolution lors du passage de l'onde dans différents éléments optiques, nous limitons au formalisme vectoriel de Jones puisque c'est ce formalisme qui sera utilisé dans la suite de notre étude.

2.2.3 Formalisme de Jones

2.2.3.1 Vecteur de Jones

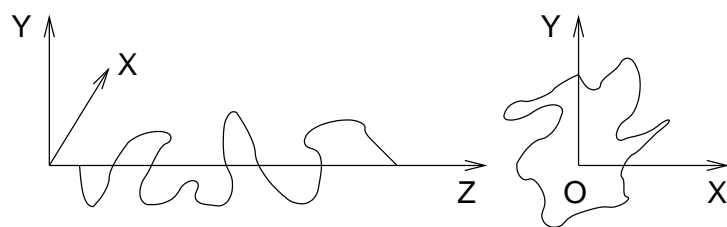
La nature vectorielle de l'état de polarisation de la lumière suggère d'utiliser une représentation vectorielle de ce dernier. Ainsi en 1941, Jones [41–48] proposa une nouvelle représentation décrivant l'état de polarisation d'une onde quasi-monochromatique plane se propageant dans la direction des z croissants. Cette représentation s'appuie sur un vecteur complexe \mathbf{V}_J appelé vecteur de Jones, tel que :

$$\mathbf{V}_J = \begin{bmatrix} E_{0x} \exp i\varphi_x \\ E_{0y} \exp i\varphi_y \end{bmatrix} \propto \begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \exp i\varphi \end{bmatrix} \tag{2.4}$$

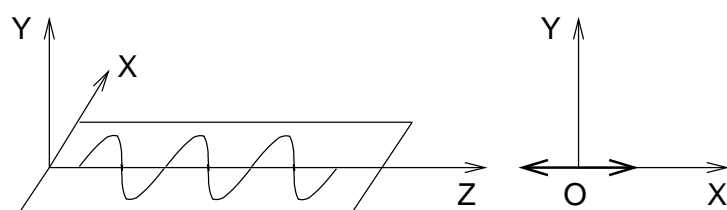
Le vecteur de Jones est généralement défini à un facteur de phase près sauf dans la cas d'une superposition cohérente de deux ou plusieurs faisceaux polarisés dont la relation de phase reste constante durant le temps de mesure.

En normalisant le vecteur de Jones de telle sorte que l'intensité totale soit unitaire, nous avons :

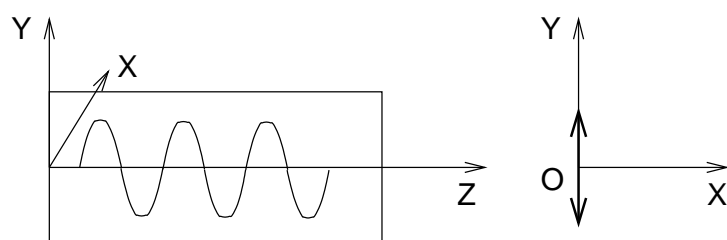
$$\mathbf{V}_{J_N} = \frac{1}{\sqrt{E_{0x}^2 + E_{0y}^2}} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \exp i\varphi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\nu) \\ \sin(\nu) \exp i\varphi \end{bmatrix} \tag{2.5}$$



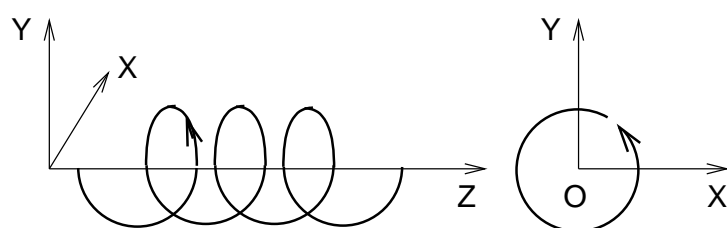
(a) non polarisé



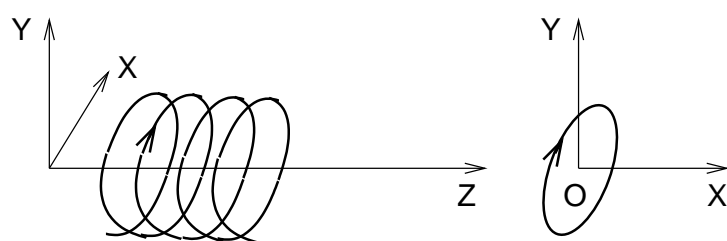
(b) rectiligne horizontal



(c) rectiligne vertical



(d) circulaire



(e) elliptique

FIG. 2.2 – Différents états de polarisation.

ou encore :

$$\mathbf{V}_{J_N} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha) \cos(\epsilon) - i \sin(\alpha) \sin(\epsilon) \\ \sin(\alpha) \cos(\epsilon) + i \cos(\alpha) \sin(\epsilon) \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Même si il est plus évident de représenter un vecteur de Jones par son azimuth α et son ellipticité ϵ , la relation (2.5) s'avère mieux adaptée pour effectuer les calculs. Des exemples de vecteurs de Jones sont proposés en Annexe C.

2.2.3.2 Matrice de Jones

Le formalisme de Jones permet également de décrire de façon matricielle et déterministe la transformation linéaire subie par une onde polarisée interagissant avec un système optique. Ce dernier (lame à retard, polariseur par exemple) est ainsi représenté par une matrice de dimensions 2×2 dont les quatre éléments sont complexes dans le cas général. Si nous notons \mathbf{V}_{J_e} le vecteur de Jones de l'onde incidente, nous obtenons le vecteur de Jones de l'onde émergente par la relation :

$$\mathbf{V}_{J_s} = [J] \mathbf{V}_{J_e} \quad (2.7)$$

où $[J]$ est la matrice de Jones correspondant au système optique considéré.

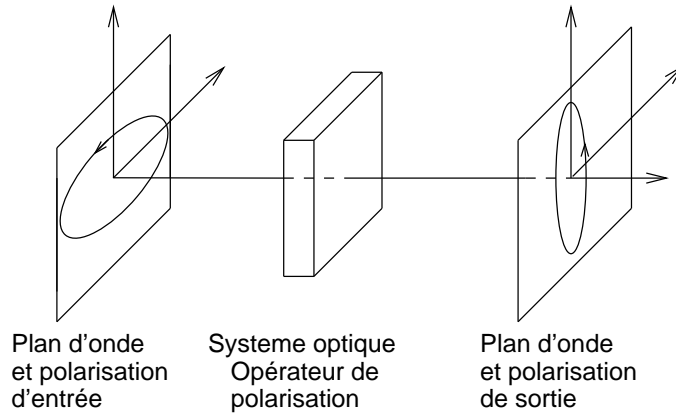


FIG. 2.3 – Modification de l'état de polarisation par un système optique

Ce formalisme est tout à fait approprié pour décrire un système optique complexe composé de n éléments déterministes en cascade, la réponse globale étant obtenue par multiplication matricielle des matrices de Jones des n sous-systèmes avec le vecteur de Jones d'entrée :

$$\mathbf{V}_{J_s} = [J_n][J_{n-1}] \dots [J_2][J_1] \mathbf{V}_{J_e} = [J] \mathbf{V}_{J_e} \quad (2.8)$$

Le formalisme de Jones permet donc de suivre l'état de polarisation d'une onde à travers plusieurs éléments optiques dont les matrices de Jones individuelles sont connues. Des exemples de matrices de Jones correspondants à des éléments optiques simples sont proposés en Annexe C.

Les inconvénients majeurs de cette représentation sont son inaptitude à traiter du cas des ondes totalement dépolarisées, ou partiellement polarisées, et le fait que ce formalisme vectoriel à composantes complexes ne s'appuie pas sur des quantités réelles observables (mais pas forcément directement mesurables). Cependant, il permet de raisonner sur les champs et nous est apparu comme étant bien adapté au traitement de notre problème non linéaire de diffusion de seconde harmonique. Aussi, allons-nous l'utiliser par la suite pour exprimer l'intensité de l'onde harmonique détecté par notre montage polarimétrique. Auparavant, nous allons détailler les divers arguments qui nous ont amenés à décider de l'architecture du montage expérimental.

2.3 Choix de l'architecture du montage

Comme indiqué au chapitre 1, notre montage doit permettre la détection d'au minimum six états de polarisation linéairement indépendants, ces états devant être rectilignes ou circulaires mais également elliptiques. L'association d'une lame de phase et d'un polariseur permet de coder (décoder) ces états de polarisation, les lames de phase devant être quart d'onde pour pouvoir générer (analyser) tous les types d'états elliptiques possibles. Les lames seront donc placées entre deux polariseurs initialement croisés pour travailler sur fond noir. Leurs positions angulaires sont fixées pour des raisons expérimentales, notamment afin d'éviter une rotation éventuelle du faisceau. Ainsi, le polariseur d'entrée est orienté verticalement (référence du système) tandis que le polariseur de sortie est orienté horizontalement. Aux degrés de liberté restants, que sont les positions angulaires respectives des deux lames quart d'onde, nous ajoutons celui du choix de la direction de détection puisque nous traitons d'un problème de diffusion. La figure 2.4 présente alors le schéma de principe du montage utilisé : les lames quart d'onde d'entrée et de sortie voient leurs axes rapides respectifs orientés d'un angle α_e et α_s par rapport à l'horizontale et la direction de détection est inclinée d'un angle Γ par rapport à la direction principale du montage.

Afin d'exploiter cette architecture au mieux, il nous faudra choisir les valeurs optimales des degrés de liberté restant, α_e , α_s et Γ , et nous verrons par la suite que cela

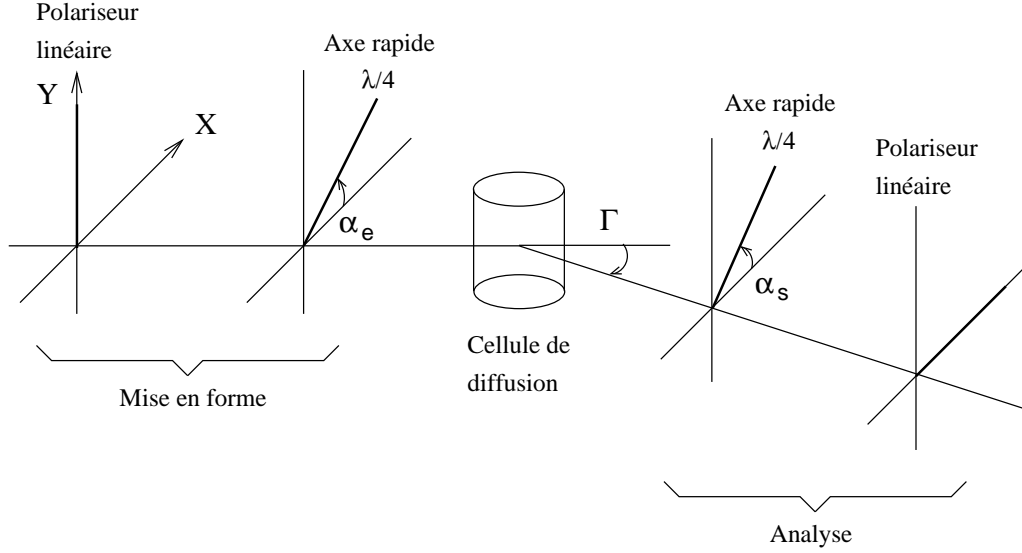


FIG. 2.4 – Disposition du polarimètre

passer par l'étude du conditionnement du système expérimental.

Dans le paragraphe suivant, nous allons développer l'expression de l'intensité détectée en fonction des degrés de liberté de notre montage expérimental.

2.4 Expression de l'intensité diffusée

Reprenons l'équation généralisée (1.52) donnant l'intensité diffusée en seconde harmonique dans le cadre de la diffusion hyper-Rayleigh. L'influence du champ électrique de l'onde incidente et de la direction de l'onde diffusée sont contenues dans les termes sphériques de champ F définis précédemment ($F = \mathbf{e}^{2\omega} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega$). Pour une orientation α_e de la lame d'entrée, les composantes cartésiennes du champ électrique sont obtenues par le biais du formalisme de Jones. Ainsi, la matrice de Jones d'une lame quart d'onde supposée idéale d'orientation α_e est :

$$[J_{\lambda/4}(\alpha_e)] = \begin{pmatrix} \cos \alpha_e & -\sin \alpha_e \\ \sin \alpha_e & \cos \alpha_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp i\frac{\pi}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha_e & \sin \alpha_e \\ -\sin \alpha_e & \cos \alpha_e \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Pour une polarisation incidente suivant la direction Y du montage, nous obtenons :

$$\mathbf{V}_J = [J_{\lambda/4}(\alpha_e)] \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} (1-i) \cos \alpha_e \sin \alpha_e \\ i \cos(\alpha_e)^2 + \sin(\alpha_e)^2 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

L'expression des composantes du champ électrique de l'onde optique incidente à l'échantillon est donc [20] :

$$\begin{aligned} E_X &= (1 - i) \cos \alpha_e \sin \alpha_e \\ E_Y &= \sin(\alpha_e)^2 + i \cos(\alpha_e)^2 \\ E_Z &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

De façon similaire, en définissant les composantes de la direction de polarisation de l'onde diffusée en fonction de l'orientation α_s de la lame quart d'onde de sortie et de la direction de diffusion Γ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} e_X^{2\omega} &= (1 - i) \cos \Gamma \cos \alpha_s \sin \alpha_s \\ e_Y^{2\omega} &= \sin(\alpha_s)^2 + i \cos(\alpha_s)^2 \\ e_Z^{2\omega} &= (-1 + i) \sin \Gamma \cos \alpha_s \sin \alpha_s \end{aligned} \quad (2.12)$$

L'équation (1.52) s'exprime donc en fonction de l'angle de détection Γ et des angles α_e et α_s d'orientation des lames comme :

$$\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle = \sum_{\substack{J=1,2,3 \\ v,v'=ss,ms}} \frac{1}{2J+1} \left(\sum_{m'} \beta_{m'}^{v,J} \beta_{m'}^{v',J*} \right) \left(\sum_m F_{-m}^{v,J} F_{-m}^{v',J*} \right)_{E^\omega, \Gamma, \alpha_e, \alpha_s} \quad (2.13)$$

En développant cette relation, nous obtenons l'expression de l'intensité détectée :

$$\begin{aligned} I &\propto \sum_{k=-1}^1 \sum_{l=0}^2 (1 + k \cos 2\Gamma) (a_k \cos 2\alpha_s + b_k \cos 4\alpha_s) \\ &\quad \times [c_{kl}(\beta^2) \cos 2l\alpha_e + d_{kl}(\beta^2) \sin 2l\alpha_e] \end{aligned} \quad (2.14)$$

où a_k, b_k sont des coefficients complexes et où $c_{kl}(\beta^2), d_{kl}(\beta^2)$ sont des combinaisons linéaires des six invariants rotationnels β^2 . Nous noterons désormais ces invariants $\beta_{1ss}^2, \beta_{1ms}^2, \text{Re}[\beta_{1ss1ms}^2], \text{Im}[\beta_{1ss1ms}^2], \beta_{2ms}^2$ et β_{3ss}^2 à la place respective de $\|\beta^{ss,1}\|^2, \|\beta^{ms,1}\|^2, \text{Re}[\beta^{ss,1}\beta^{ms,1*}], \text{Im}[\beta^{ss,1}\beta^{ms,1*}], \|\beta^{ms,2}\|^2$ et $\|\beta^{ss,3}\|^2$.

La relation (2.14) peut se réécrire beaucoup plus simplement sous une forme matricielle reliant l'intensité diffusée (grandeur effectivement mesurée) aux invariants rota-

tionnels, via une matrice de passage dépendant des angles du montage :

$$[I(\beta^2, \Gamma, \alpha_e, \alpha_s)] = [A(\Gamma, \alpha_e, \alpha_s)] [\beta^2] \quad (2.15)$$

Les éléments du vecteur $[\beta^2]$ sont les six invariants rotationnels recherchés. Ils sont obtenus en inversant ce système matriciel, c'est à dire en calculant :

$$[\beta^2] = [A(\Gamma, \alpha_e, \alpha_s)]^{-1} [I(\beta^2, \Gamma, \alpha_e, \alpha_s)] \quad (2.16)$$

L'inversion de la matrice $[A]$ nécessite cependant de procéder à un choix judicieux des paramètres α_e , α_s et Γ de manière à ce qu'elle ne soit pas singulière. C'est le problème du conditionnement du système expérimental.

2.5 Conditionnement du système expérimental

2.5.1 Principe

Le nombre d'invariants sphériques à déterminer dans le cas le plus général est de 6 (4 termes réels et 2 complexes conjugués) pour une orientation isotrope des molécules. Dans ce cas, il suffit de 6 positions distinctes des lames d'entrée et de sortie pour obtenir un système de 6 équations à 6 inconnues conduisant à une matrice $[A]$ carrée et inversible.

En réalité, l'utilisation d'un système surdéterminé (nombre d'équations supérieur au nombre d'inconnues) permet de réduire les bruits aléatoires [50]. La matrice $[A]$ n'étant plus carrée, l'équation inverse (2.16) devient :

$$[\beta^2] = ([A]^T [A])^{-1} [A]^T [I] = [A_p(\Gamma, \alpha_e, \alpha_s)]^{-1} [I(\beta^2, \Gamma, \alpha_e, \alpha_s)] \quad (2.17)$$

où $[A_p]^{-1}$ est appelée matrice pseudo-inverse de Moore-Penrose.

Le nombre de conditionnement choisi est défini comme :

$$Cond(A) = \|A\| \|A^{-1}\| \quad (2.18)$$

qui devient $Cond(A) = \|A\| \|A_p^{-1}\|$ dans le cas sur-déterminé. Le symbole $\|\cdot\|$ correspond à la norme d'ordre deux de la matrice [51] :

$$\|A\|_2 = \sup_{x \neq 0} \frac{\|Ax\|_2}{\|x\|_2} \quad (2.19)$$

où $\|x\|_2$ est la norme Euclidienne du vecteur x .

Le nombre de conditionnement ainsi défini est étroitement relié à la notion de décomposition en valeurs singulières d'une matrice (Singular Value Decomposition, *SVD*). Il s'agit d'une méthode mathématique qui fournit une solution aux problèmes matriciels sur-déterminés ou sous-déterminés et dont le théorème central implique que toute matrice $[M]$ de dimensions $(m \times n)$ peut être décomposée comme :

$$[M] = [U] [\Sigma] [V]^T \quad (2.20)$$

où $[U]$ et $[V]$ sont des matrices orthogonales de dimensions respectives $(m \times m)$ et $(n \times n)$, et où $[\Sigma]$ est une matrice diagonale de dimensions $(m \times n)$ dont les éléments sont les valeurs singulières de $[M]$. Les colonnes de $[U]$ sont les vecteurs propres de $[M][M]^T$ et celles de $[V]$ sont les vecteurs propres de $[M]^T[M]$.

La pseudo-inverse de $[M]$ peut alors s'exprimer comme :

$$[M_p]^{-1} = [V] [\Sigma]^{-1} [U]^T \quad (2.21)$$

et le nombre de conditionnement est défini comme le rapport de la plus grande sur la plus petite des valeurs singulières :

$$Cond(M) = \frac{Max(\Sigma)}{Min(\Sigma)} \quad (2.22)$$

Plus le nombre de conditionnement est élevé, plus la matrice concernée est proche d'une matrice singulière. Il est donc crucial d'optimiser les paramètres α_e, α_s et Γ du montage polarimétrique afin de minimiser $Cond(A)$ et donc de permettre l'inversion de la matrice $[A]$.

De plus, si nous formons à partir des valeurs exactes des 6 invariants sphériques, β_{exact}^2 , les N intensités idéales I_{exact} en utilisant l'équation (2.15), les erreurs commises sur β^2 et I sont respectivement $\Delta\beta^2 = \|\beta_{exact}^2 - \beta_{mes}^2\|$ et $\Delta I = \|I_{exact} - I_{mes}\|$, β_{mes}^2 et I_{mes} étant issus de la mesure. Les erreurs relatives sur les invariants rotationnels sont alors liées aux erreurs relatives commises sur les intensités au travers de la relation [52] :

$$\frac{\|\Delta\beta^2\|}{\|\beta^2\|} \leq \frac{Cond(A)}{1 - \frac{\|\Delta A\|}{\|A\|} Cond(A)} \left(\frac{\|\Delta I\|}{\|I\|} + \frac{\|\Delta A\|}{\|A\|} \right) \quad (2.23)$$

Ainsi, la minimisation de $Cond(A)$ n'a pas pour seul effet de diminuer l'erreur numérique commise mais entraîne également une réduction de l'erreur relative sur β^2 .

2.5.2 Application du critère de conditionnement

Smith [53] a mené une étude similaire à la notre pour un polarimètre de Mueller en faisant l'hypothèse de lames quart d'onde en rotation à pas constant. Nous faisons cette même hypothèse pour notre montage polarimétrique hyper-Rayleigh [54] afin de limiter le temps de calcul et de simplifier de celui-ci. Les lames, dont les positions initiales correspondent à $\alpha_e = 0^\circ$ et $\alpha_s = 0^\circ$, sont donc tournées un nombre fixe de fois. Il faut au minimum effectuer 6 mesures puisque nous cherchons à déterminer 6 invariants rotationnels. Dans ces conditions, la lame quart-onde d'entrée doit tourner 3 fois pendant que la lame de sortie effectue 2 rotations, toute autre combinaison aboutissant à une matrice $[A]$ singulière.

Afin de déterminer la valeur optimale de l'angle de détecteur Γ et les meilleures combinaisons de pas pour les lames quart d'onde, nous avons calculé des nappes de nombre de conditionnement pour plusieurs valeurs de Γ . Une nappe de nombre de conditionnement est une courbe donnant le nombre de conditionnement de la matrice $[A]$ en fonction des valeurs des degrés de liberté du système considéré. Dans le cas présent, pour chaque combinaison de pas angulaires des lames d'entrée et de sortie, nous avons déterminé une matrice $[A]$ dont nous avons calculé le nombre de conditionnement en utilisant l'équation (2.22). L'ensemble des combinaisons de pas et le nombre de conditionnement associé nous ont permis de tracer une nappe de nombre de conditionnement pour un angle de détection donné.

Les résultats de cette étude, pour un angle de détection de 45° et un incrément maximum pour chaque lame quart d'onde de 90° , sont présentés sur la figure 2.5. Les zones claires de ce graphe correspondent aux nombres de conditionnement élevés (c'est-à-dire $[A]$ singulière) et au contraire, les zones sombres correspondent aux faibles valeurs du nombre de conditionnement, permettant l'inversion de la matrice $[A]$. Le minimum de $Cond(A)$ est de 13,5 pour des incréments respectifs des lames d'entrée et de sortie de $69,2^\circ$ et $42,7^\circ$. L'évolution du minimum du nombre de conditionnement en fonction de l'angle de détection est illustrée sur la figure 2.6, le minimum correspondant à un angle de détecteur de 45° .

Le cas sur-déterminé correspond à une situation expérimentale choisie *a priori* pour laquelle il y a 8 rotations de la lame d'entrée et 8 rotations de la lame de sortie, c'est-à-dire 64 mesures effectuées. Ce choix est issu d'un compromis entre l'augmentation du temps de mesure inhérent à l'augmentation du nombre de positions des lames et le lissage statistique attendu. Nous avons réalisé la même étude de conditionnement de matrice dont les résultats sont présentés sur les figures 2.7 et 2.8. Nous constatons une modification de la nappe de conditionnement, avec l'apparition de larges zones

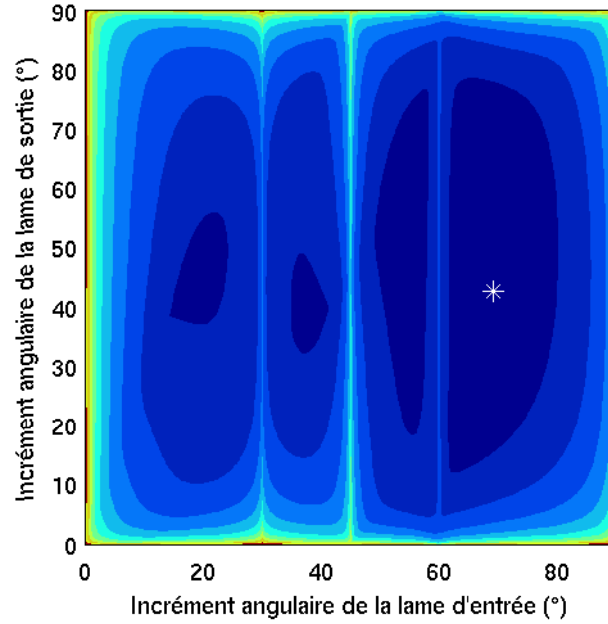


FIG. 2.5 – Nappe de conditionnement de la matrice $[A]$ pour 6 combinaisons de positions de lames incrémentées à pas constant. L'angle de détection est de 45° . Le minimum de 13,5 correspond à des incréments respectifs des lames d'entrée et de sortie de $69,2^\circ$ et $42,7^\circ$ (*).

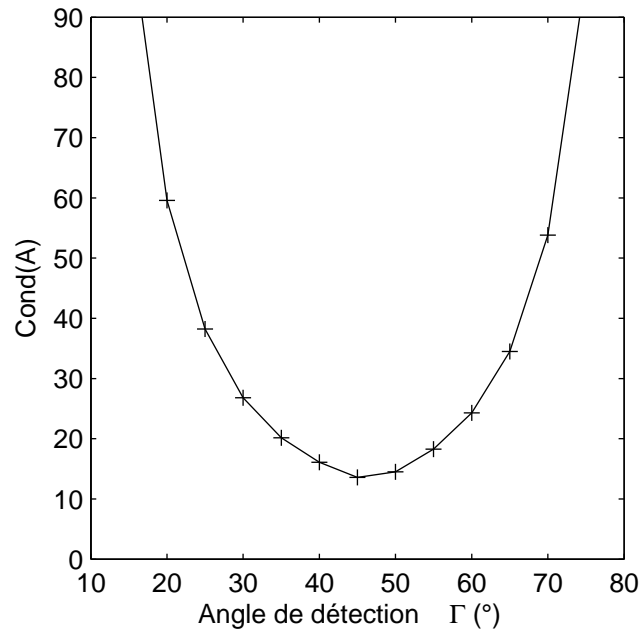


FIG. 2.6 – Évolution du minimum du nombre de conditionnement de $[A]$ en fonction de l'angle de détection Γ pour 6 mesures.

de conditionnement favorables correspondant à de nombreuses combinaisons possibles d'incrémentes des lames, et un élargissement du choix d'angle de positionnement optimal du détecteur, de 55° à 75° pour des minima de nombre de conditionnement proches de 9. Le minimum absolu est de 8,7 pour un angle détecteur de 75° et des incréments respectifs des lames d'entrée et de sortie de $80,6^\circ$ et $45,2^\circ$. Nous remarquons enfin que $[A]$ est singulière pour un angle de détection de 90° , aussi bien pour 6 que pour 64 mesures.

2.5.3 Influence du conditionnement sur les erreurs commises sur les invariants rotationnels

Expérimentalement, des erreurs d'origines aléatoires et systématiques viennent grever la qualité de la mesure. Les erreurs systématiques sont issues des défauts des éléments constitutifs du montage (défaut de lame, erreurs d'alignement, ...) et seront corrigées lors de la procédure d'étalonnage du montage (voir chapitre 3). Les erreurs aléatoires ont quant à elles des origines diverses (bruit de grenaille, bruit thermique, bruit de quantification, fluctuations de la source) et sont à l'origine d'un bruit aléatoire inhérent au processus de mesure. Les quantités déduites de la mesure sont donc également bruitées si bien que, du point de vue de l'expérimental, la valeur du minimum du nombre de conditionnement présente un intérêt si elle est reliée à l'écart-type sur les quantités recherchées, c'est à dire aux invariants rotationnels dans le cas qui nous intéresse ici.

La matrice de covariance relative aux 6 invariants sphériques s'exprime en fonction de la matrice de covariance des N mesures effectuées comme [55] :

$$[Cov(\beta^2)] = [A_p^{-1}] [Cov(I)] [A_p^{-1}]^T \quad (2.24)$$

Le bruit sur les différentes intensités mesurées étant non-corrélé, $[Cov(I)]$ est une matrice diagonale de dimensions $N \times N$ donc les variances sur les β^2 sont telles que :

$$Var(\beta_i^2) = \sum_j Var(I)_j (A_p^{-1})_{ij}^2 \quad (2.25)$$

les écarts-type étant par définition les racines carrées des variances.

Dans le cadre de l'hypothèse simple [56, 57] où toutes les intensités mesurées sont bruitées par un bruit additif, l'expression (2.25) peut se factoriser comme :

$$Var(\beta_i^2) = Var(I) \parallel (A_p^{-1})_i \parallel_2^2 \quad (2.26)$$

où $\parallel (A_p^{-1})_i \parallel_2^2$ est la norme Euclidienne de la i ème ligne de $[A_p^{-1}]$. Ainsi, il apparaît que

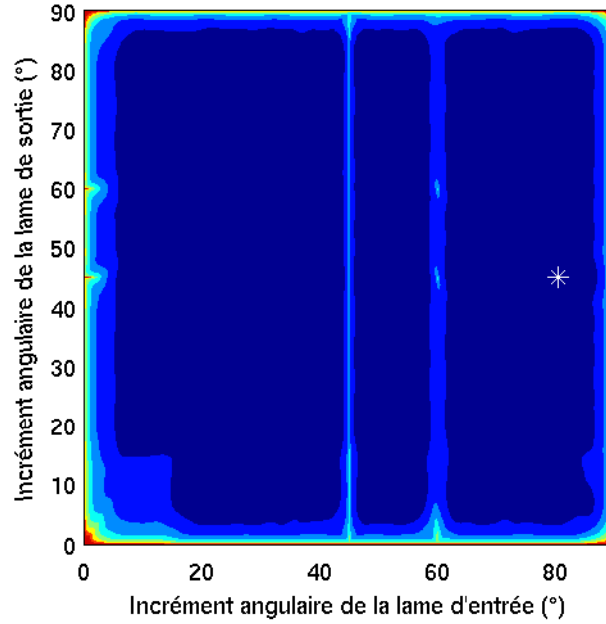


FIG. 2.7 – Nappe de conditionnement de la matrice $[A]$ pour 64 combinaisons de positions de lames incrémentées à pas constant. L'angle de détection est de 75° . Le minimum de 8,7 correspond à des incréments respectifs des lames d'entrée et de sortie de $80,6^\circ$ et $45,2^\circ$ (*).

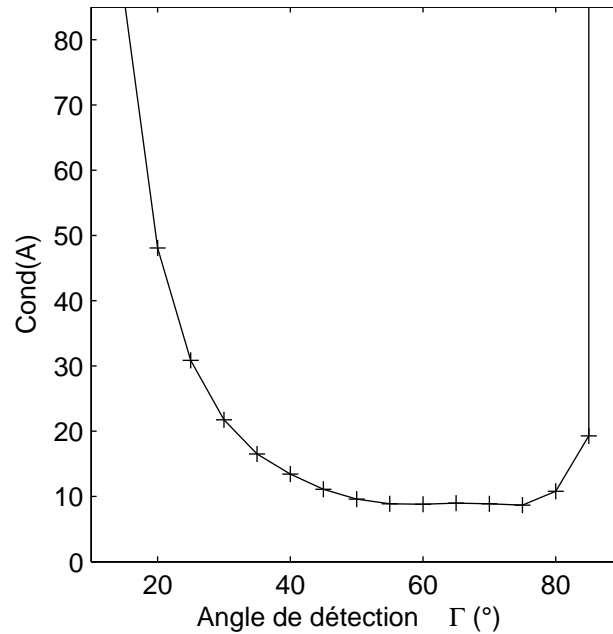


FIG. 2.8 – Évolution du minimum du nombre de conditionnement de $[A]$ en fonction de l'angle de détection Γ pour 64 mesures.

la minimisation du nombre de conditionnement de la matrice conduit à une réduction de la variance sur les quantités désirées.

En réalité, le bruit de mesure est multiplicatif, sa valeur étant d'autant plus importante que le signal mesuré est intense. Il faut donc considérer l'équation (2.25) pour laquelle le lien de cause à effet entre minimisation du nombre de conditionnement et réduction du bruit sur les invariants sphériques est moins direct. Nous avons donc réalisé des simulations numériques afin de clarifier ce point.

Pour réaliser ces simulations, nous nous sommes appuyés sur les résultats obtenus par Ostroverkov *et al.* [20] pour le *p*-nitroaniline (pNA) et le Cristal Violet (CV), à la longueur d'onde 1064 nm (Table 2.1).

TAB. 2.1 – Invariants rotationnels mesurés par Ostroverkov *et al.* [20]

Matériau	$\beta_{1ms}^2/\beta_{1ss}^2$	$\beta_{1ss1ms}^2/\beta_{1ss}^2$	$\beta_{2ms}^2/\beta_{1ss}^2$	$\beta_{3ss}^2/\beta_{1ss}^2$	$\beta_{1ss}^2/(\beta_{1ss}^2)_{pNA}$
1064nm					
pNA	0,16	-0,02 + i 0,17	0,04	0,54	1
Cristal Violet	1,2	-1,3 + i 0,08	0,8	1,7	~ 712

Pour pouvoir effectuer une comparaison valide des configurations expérimentales à 6 et 64 mesures, il nous faut considérer le même nombre de tirs laser (même nombre de mesures effectives). Ainsi, nous avons généré aléatoirement $N = 5000$ réalisations pour la configuration à 64 mesures et $N \simeq \frac{64}{6} \times 5000$ réalisations pour la configuration à 6 mesures. Nous avons négligé la partie additive du bruit de mesure pour privilégier la partie multiplicative et avons donc généré ces réalisations avec un bruit multiplicatif d'écart-type $\frac{\sigma_I}{I} = 0,08$ (valeur choisie conformément aux expériences de mesure de matrice de Mueller déjà effectuées au laboratoire avec le même type de polarimètre et la même source [58]). Les écarts-type σ_{β^2} sur chaque invariant rotationnel ont ensuite été estimés en utilisant l'équation (2.24). Sauf pour le minimum absolu, il existe de nombreux choix d'incrément de lames pour une même valeur du nombre de conditionnement. Pour traduire l'influence du choix de ces incréments à nombre de conditionnement constant, nous avons aléatoirement choisi, pour une même valeur du nombre de conditionnement, jusqu'à 10 possibilités d'incrément des lames pour lesquelles nous

avons généré N réalisations. Les résultats de cette étude, calculés pour 6 et 64 mesures, sont présentés pour le pNA (Fig. 2.9) et le Cristal Violet (Fig. 2.10) en fonction du nombre de conditionnement.

Les figures (2.9) et (2.10) montrent une tendance linéaire de $\sigma_{\frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}}$ vis-à-vis du nombre de conditionnement. De plus, pour une configuration expérimentale donnée, l'erreur minimale sur chaque invariant sphérique correspond au minimum de conditionnement et les fluctuations de $\sigma_{\frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}}$ croissent avec le nombre de conditionnement. Les valeurs des minima de conditionnement pour le pNA et le Cristal Violet sont présentés Table 2.2 et Table 2.3 respectivement. A la lumière de ces résultats, il ne semble donc pas y avoir un avantage particulier à privilégier une configuration expérimentale plutôt qu'une autre. Cependant, la configuration à 64 mesures présente l'intérêt d'offrir une large gamme de choix de positions angulaires de détection, de 55° à 75° , alors que pour la configuration à 6 mesures, seule la position 45° est optimale. Ainsi, notre choix s'est donc porté sur la configuration expérimentale à 64 mesures.

2.6 Configuration expérimentale

La figure 2.11 présente le dispositif expérimental, qui est une adaptation à l'analyse de la diffusion de seconde harmonique du polarimètre de Mueller mis au point par B. Boulbry, au LSOL, lors de sa thèse [59]. Il est constitué d'une source laser impulsionnelle, d'un système de mise en forme du faisceau, d'un bras fixe portant le système de génération des états de polarisation du faisceau incident (codage en polarisation) et d'un bras mobile portant le système d'analyse des états de polarisation de la lumière diffusée (décodage en polarisation).

Les particularités de ce polarimètre sont les suivantes :

- Il est monté sur un goniomètre afin de pouvoir choisir l'angle de diffusion optimal.
- La source laser est une source impulsionnelle accordable continûment en longueur d'onde de l'UV ($222,5\text{ nm}$) à l'infra-rouge (1750 nm). Nous pouvons ajuster la longueur d'onde du faisceau optique incident à l'échantillon sur la plage ($1000 - 1700\text{ nm}$) puisque la lame quart d'onde d'entrée est achromatique sur cette gamme spectrale et le polariseur d'entrée est un polariseur infra-rouge. Par ailleurs, l'onde de seconde harmonique détectée est analysée par une lame quart d'onde achromatique dans le domaine visible ($400 - 700\text{ nm}$) et un polariseur travaillant dans la même gamme spectrale.

Nous détaillons maintenant les divers étages du dispositif expérimental.

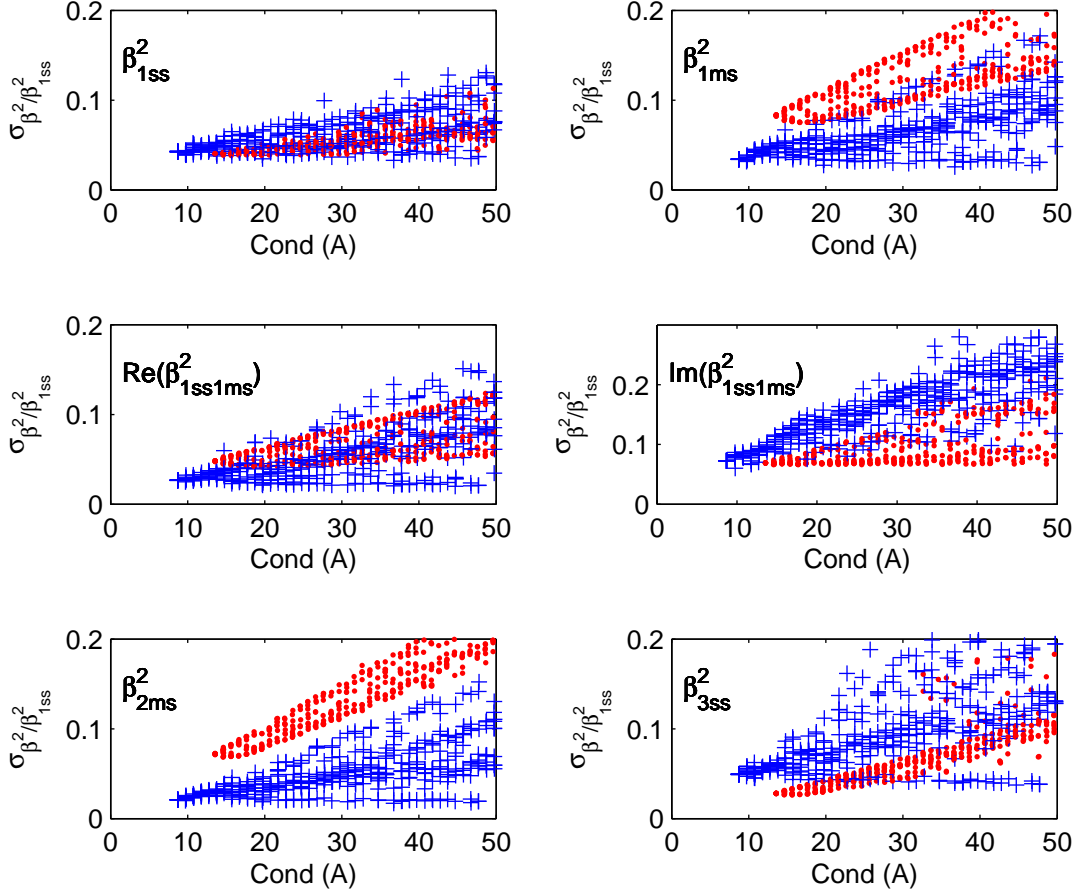


FIG. 2.9 – $\sigma_{\frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}}$ obtenu par propagation du bruit de mesure sur les 6 invariants rotationnels en fonction du nombre de conditionnement pour le pNA (○ : 6 mesures, + : 64 mesures). Chaque point correspond à $\frac{64}{6} \times 5000$ réalisations (6 mesures) et 5000 réalisations (64 mesures).

TAB. 2.2 – $\sigma_{\frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}}$ pour chaque invariant rotationnel dans le cas du pNA pour l'angle de détection optimal 45° (6 mesures) ou 75° (64 mesures), à $1064nm$.

Mesures		β_{1ss}^2	β_{1ms}^2	$Re[\beta_{1ss1ms}^2]$	$Im[\beta_{1ss1ms}^2]$	β_{2ms}^2	β_{3ss}^2
6	$\Gamma = 45^\circ$	0,039	0,082	0,047	0,069	0,071	0,028
64	$\Gamma = 75^\circ$	0,043	0,034	0,027	0,072	0,021	0,049

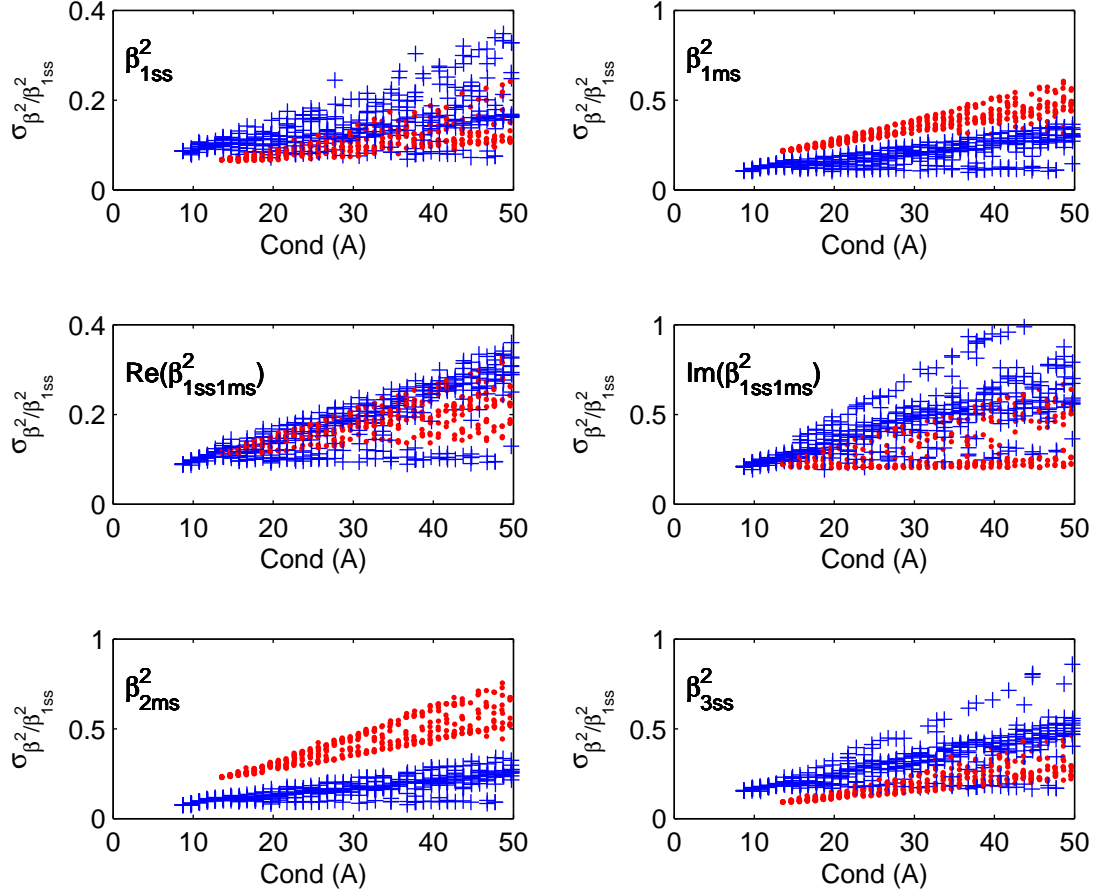


FIG. 2.10 – $\sigma_{\frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}}$ obtenu par propagation du bruit de mesure sur les 6 invariants rotationnels en fonction du nombre de conditionnement pour le CV (\circ : 6 mesures, $+$: 64 mesures). Chaque point correspond à $\frac{64}{6} \times 5000$ réalisations (6 mesures) et 5000 réalisations (64 mesures).

TAB. 2.3 – $\sigma_{\frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}}$ pour chaque invariant rotationnel dans le cas du CV pour l'angle de détection optimal 45° (6 mesures) ou 75° (64 mesures), à $1064nm$.

Mesures		β_{1ss}^2	β_{1ms}^2	$Re[\beta_{1ss1ms}^2]$	$Im[\beta_{1ss1ms}^2]$	β_{2ms}^2	β_{3ss}^2
6	$\Gamma = 45^\circ$	0,067	0,217	0,114	0,224	0,231	0,092
64	$\Gamma = 75^\circ$	0,086	0,106	0,089	0,209	0,075	0,155

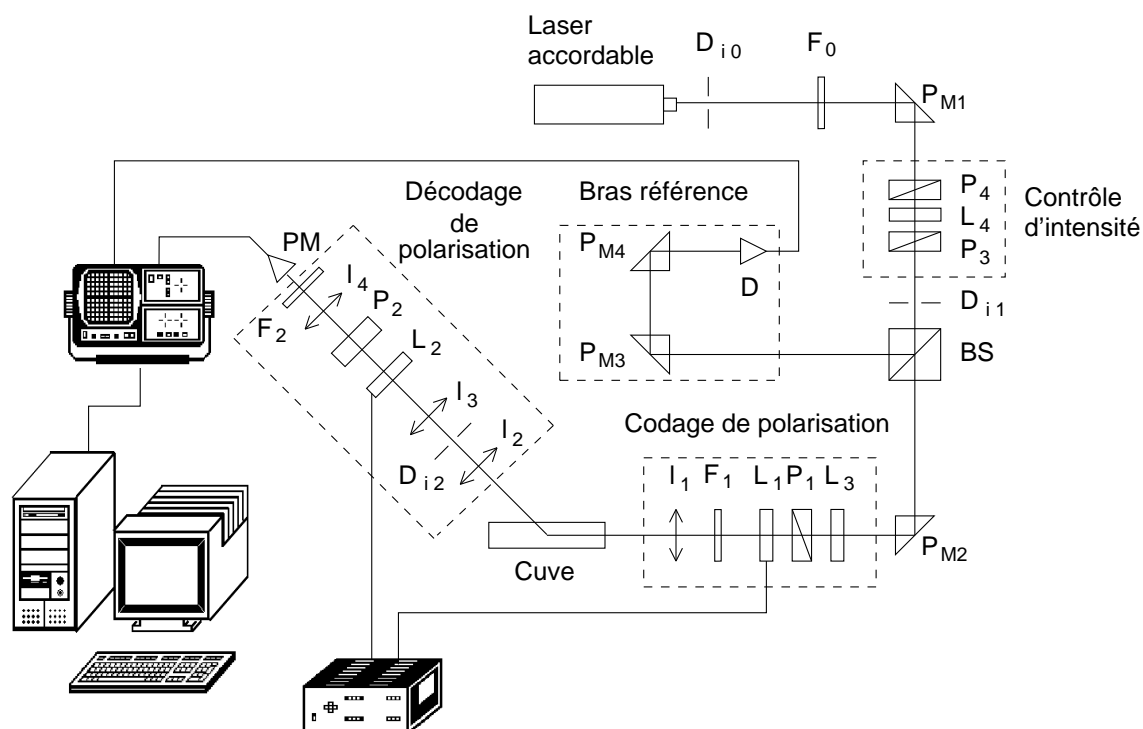


FIG. 2.11 – Montage expérimental. P_1 , P_3 et P_4 : polariseurs de Glan-Taylor linéaires ; P_2 : polariseur argentique linéaire ; L_1 et L_2 : lames quart d'onde quasi achromatiques ; L_3 , L_4 : lames demi onde quasi achromatiques ; BS : cube séparateur ; P_{M1} , P_{M2} , P_{M3} , P_{M4} : prismes de renvoi ; l_1 , l_2 , l_3 et l_4 : lentilles convergentes ; D_{i0} , D_{i1} , D_{i2} : diaphragmes ; F_0, F_1 : filtres passe-haut ; F_2 : filtre interférentiel ; D : photodiode ; PM : photomultiplicateur.

2.6.1 Source

Il s'agit d'une source laser accordable en longueur d'onde. Elle est constituée de deux étages : un laser Nd:YAG triplé (faisceau "pompe") (Powerlite 9001 de la société Continuum) et un étage OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) (Sunlite EX OPO Continuum) associé à un APO (Amplificateur Paramétrique Optique).

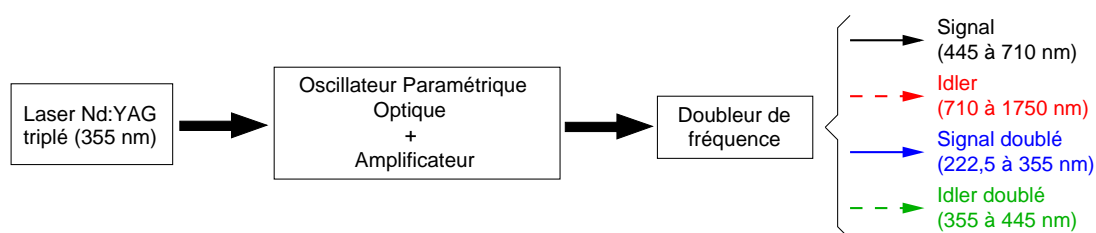


FIG. 2.12 – Architecture de la source laser.

A la sortie du premier étage, le faisceau impulsionnel ($\lambda = 335\text{ nm}$) de largeur d'impulsion 5 ns et de fréquence de 10 Hz possède une énergie d'environ 350 mJ . Son profil spatial est quasi gaussien, de diamètre compris entre 6 et 8 mm . Ce faisceau pompe est séparé en deux parties dans le deuxième étage. La première partie sert à pomper un bloc OPO qui génère un signal visible de longueur d'onde comprise entre 445 nm et 710 nm ; la seconde partie du faisceau pompe est mélangée avec le signal issu de l'OPO au sein d'un bloc OPA dont la fonction est d'amplifier le signal visible et de générer un complémentaire de longueur d'onde comprise entre 690 nm et 1750 nm . Un étage doubleur en fin d'OPO, permet d'étendre le domaine spectral jusqu'à $222,5\text{ nm}$ dans l'UV. A la sortie de cet étage, il y a donc quatre faisceaux colinéaires : le signal, l'idler, le signal doublé et l'idler doublé. En plaçant un filtre passe-haut F0 nous pouvons alors sélectionner l'idler parmi ces quatre faisceaux.

2.6.2 Mise en forme du faisceau

Les faisceaux aux différentes longueurs d'onde résultent de conditions différentes d'accord de phase dans les cristaux non linéaires et n'ont pas forcément le même profil transverse. De plus, le pointé du faisceau laser est optimisé longueur d'onde par longueur d'onde, mais il peut subsister des décalages légers entre les faisceaux aux diverses longueurs d'onde. Les impulsions générées par le laser sont instables à la fois temporellement, mais aussi spatialement. Les instabilités temporelles seront corrigées à l'aide d'une voie référence, grâce à une lame séparatrice, BS, divisant le faisceau en deux. Le signal détecté sur cette voie par une photodiode D est mis au carré de manière à

construire un signal de référence dont les fluctuations temporelles suivent celles du signal de seconde harmonique généré par l'échantillon. Les instabilités spatiales résultent, quant à elles, de modes parasites générés dans l'OPO et qui viennent se superposer au signal. Seule la présence d'un filtre spatial sur le bras de sortie permettrait de réduire ces instabilités mais sa mise en œuvre est ici difficile à cause de la puissance importante du faisceau. Cependant, un système de deux diaphragmes D_{i0} et D_{i1} permet le contrôle de la directivité du faisceau.

L'intensité du faisceau, ainsi que le pouvoir réfléchissant de la lame séparatrice BS varient d'une longueur d'onde à l'autre. Afin de ne pas saturer les détecteurs, ni d'être dans leur zone de non-linéarité, il est indispensable de régler l'intensité du faisceau en sortie du laser : c'est le rôle de l'ensemble polariseur-lame demi onde-polariseur, P4-L4-P3. De plus, la polarisation du faisceau laser, en sortie d'OPO, n'étant pas forcément parfaitement rectiligne, l'introduction de cette lame demi onde peut induire des bruits supplémentaires sur les intensités [60] lorsque la puissance est réduite. Dans le but d'éliminer ce type de bruit et d'augmenter la dynamique d'intensité, nous plaçons un polariseur additionnel P4 (orienté verticalement) à la sortie de la source.

2.6.3 Génération et analyse des états de polarisation

La lame demi onde L3 permet, grâce au polariseur P1, de procéder au réglage de l'intensité incidente sur la voie signal. Comme nous l'avons vu précédemment, le polarimètre est constitué d'un système de codage polarimétrique sur le bras fixe et d'un système de décodage sur le bras mobile du goniomètre. Le codage des états de polarisation se fait en associant un polariseur fixe vertical P1 à une lame quart d'onde tournante L1. Un filtre passe-haut F1 de fréquence de coupure 800 nm isole la partie codage du reste du montage et le couple lame-polariseur, L1-P1, doit par ailleurs supporter des flux intenses.

Le faisceau est alors focalisé dans une cuve de 10 cm de longueur par une lentille convergente l1 (distance focale 20 cm). Le signal de seconde harmonique généré par les chromophores présents en solution dans la cuve est collecté par une lentille convergente l2 (distance focale 20 cm), le couple de lentilles convergente-convergente l2 et l3 (distance focale 10 cm) servant à réduire le faisceau avant passage dans les éléments de décodage. Le diaphragme D_{i2} , placé à la focale de l2 et l3, permet un filtrage spatial de la lumière diffusée en seconde harmonique, et l'analyse de ce signal est effectuée par la seconde lame quart d'onde en rotation L2 et le polariseur horizontal P2. La lentille convergente l4 (distance focale 15 cm) permet une collection sur la fenêtre du photomultiplicateur PM qui, associé à un filtre interférentiel F2 de bande passante comprise entre 2 nm et

12 nm centrée sur la longueur d'onde de la seconde harmonique, collecte le signal.

Nous présentons maintenant les caractéristiques des lames quart d'onde et des polariseurs utilisés.

2.6.3.1 Lames quart d'onde

Les lames quart d'onde de codage et de décodage utilisées, tout comme les lames demi onde du montage doivent être achromatiques. Cependant, il n'existe pas de lames dont les propriétés optiques (déphasage, orientation et ellipticité des lignes neutres) sont les mêmes quelle que soit la longueur d'onde. Toutefois, il est possible d'obtenir des lames quart d'onde quasi-achromatiques, sur le spectre visible (400 – 700 nm) comme sur le spectre infra-rouge (1000 – 1700 nm), en utilisant des lames en quartz-MgF₂ d'ordre zéro. Celles-ci sont obtenues en associant une lame de quartz avec une lame de MgF₂, par contact optique et en croisant leurs axes optiques [61]. Cependant, B. Boulbry a montré que ces lames quart d'onde n'étaient pas parfaites, c'est-à-dire que le déphasage n'est pas égal à 90° et que les états propres ne sont pas linéaires.

En effet :

- pour une lame quart d'onde de ce type, le déphasage est de 90° pour deux longueurs d'onde de la gamme spectrale et s'écarte de cette valeur pour les autres longueurs d'onde.
- les lames utilisées dans notre polarimètre présentent principalement un défaut d'alignement interne des cristaux les constituant [58, 62]. Elles ne se comportent plus en biréfringents linéaires mais en biréfringents elliptiques, les modes de vibrations propres devenant elliptiques. Lorsque ce désalignement est négligeable, les conséquences d'un tel défaut sur le déphasage sont elles aussi négligeables [63].

De plus, leur comportement polarimétrique est différent suivant la longueur d'onde, l'ellipticité et l'azimut des états propres de polarisation d'une telle lame étant dépendant de λ . Il est cependant possible de compenser les défauts intrinsèques inhérents aux lames en procédant à leur étalonnage. C'est ce que nous verrons par la suite.

Les deux lames quart d'onde L1 et L2 sont entraînées en rotation par des moteurs pas à pas, précis au centième de degré, et commandés par un contrôleur programmable relié à un microordinateur, via une interface GPIB.

2.6.3.2 Polariseurs

Les polariseurs associés aux lames quart d'onde sont de deux types. Le polariseur d'entrée P1 est un polariseur de Glan-Foucault constitué de prismes à séparation d'air

qui peut être utilisé avec de fortes puissances, l'état de polarisation réfléchi étant absorbé par un revêtement adéquat. Il doit être fixe en rotation pour éviter d'éventuel déplacement du faisceau. Le polariseur de sortie P2 quant à lui est un polariseur à absorption de faible épaisseur (Codix 500 BC3), de forte acceptation angulaire ($\pm 20^\circ$), et est de ce fait bien adapté à l'analyse de la polarisation d'une onde diffusée en seconde harmonique.

Les axes des différents éléments optiques (lames quart d'onde, polariseurs) sont alignés en utilisant une méthode d'approximation polynomiale d'ordre deux autour du minimum d'intensité. La commande des moteurs pas à pas est effectuée à l'aide d'un programme réalisé sous Labview™.

2.6.4 Détection

La détection sur la voie de référence est assurée par une photodiode (Hamamatsu G8376-03) de fréquence de coupure 400 MHz dont la réponse spectrale se situe entre 900 et 1700 nm (pic de sensibilité à 1550 nm). Sur la voie signal, un photomultiplicateur (Hamamatsu R3896) associé éventuellement à un amplificateur de signal permet de détecter l'onde de seconde harmonique diffusée, dont l'intensité est faible. Sa réponse spectrale est comprise entre 185 et 900 nm (sensibilité maximale autour de 450 nm).

Il est nécessaire d'étalonner les détecteurs afin de connaître leur plage d'utilisation (linéarité et saturation). Les courbes (a) et (b) de la figure 2.13 nous donnent la réponse respective en linéarité du photomultiplicateur et de la photodiode que nous avons utilisés. Nous constatons que la photodiode conserve une réponse linéaire pour une tension de signal allant au delà de 2 V alors que la zone de fonctionnement linéaire du photomultiplicateur ne va pas au delà de 30 à 35 mV .

2.6.5 Numérisation

La numérisation est assurée par un oscilloscope à phosphore numérique (TEKTRO-NIX série TDS 3052) de fréquence d'échantillonnage maximum de $5\text{ Gec.}/s$ et de bande passante 500 MHz . Il permet de réaliser et de visualiser les mesures directement sur l'écran. Le numériseur possédant deux voies, il est donc possible de récupérer numériquement la forme du faisceau correspondant au signal et celui correspondant à la voie référence.

Malheureusement nous ne disposons alors que d'une vingtaine de points d'échantillonnage pour décrire respectivement le signal et le signal référence. Le chemin optique de la voie référence est tel que les deux signaux atteignent quasiment au même mo-

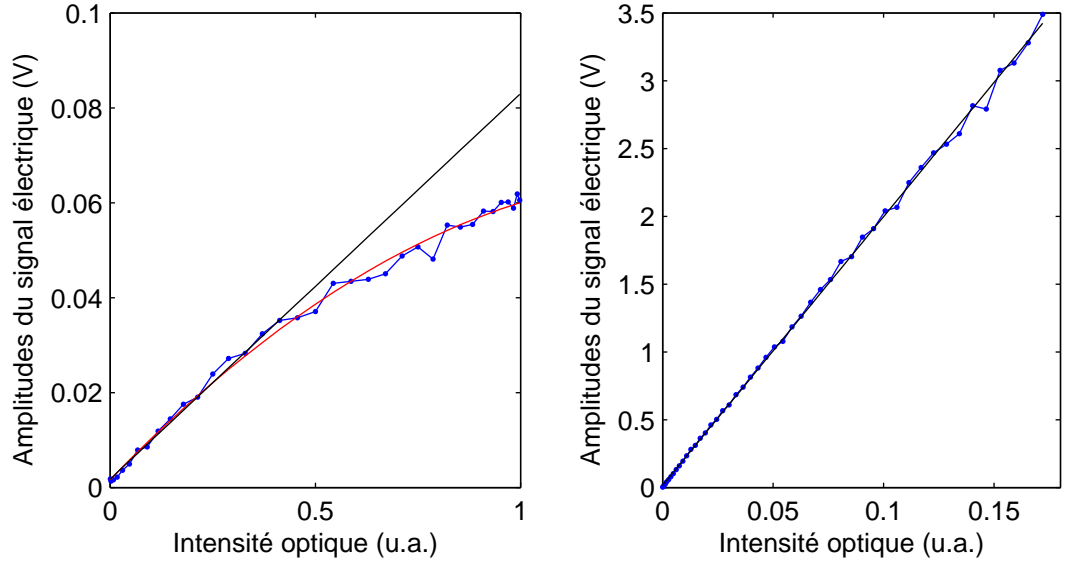


FIG. 2.13 – Linéarité des détecteurs : (a) photomultiplicateur et (b) photodiode

ment les deux détecteurs. Il existe cependant un léger décalage temporel qui est le fait des câbles de liaison détecteur-numériseur dont la longueur est difficilement ajustable compte tenu de la durée d'une impulsion (une dizaine de nanosecondes). En raison de ce décalage, et compte tenu du peu de points de numérisation, les deux signaux ne sont donc pas numérisés identiquement et la correction des fluctuations de la source par la référence est, de ce fait, insuffisante. De plus, les fluctuations de pointé sur la lame séparatrice BS induisent une répartition d'énergie variable entre la voie de référence et la voie signal. La solution réside dans la possibilité offerte par l'oscilloscope de réaliser les mesures directement sur l'écran. L'entrelacement permet d'élargir temporellement la forme du signal à l'écran et donc d'obtenir plus de points pour décrire le signal. L'option de moyenne glissante proposée par l'oscilloscope numérique permet de réduire le bruit aléatoire et facilite la visualisation de détails. Plus la moyenne est réalisée sur un grand nombre de tirs, meilleure est la correction mais plus le temps expérimental est long. Ceci implique de trouver un compromis et nous a amené à choisir une moyenne glissante effectuée sur 128 tirs. La réduction de la bande passante de l'oscilloscope de 500 à 150 MHz (photodiode) ou 20 MHz (photomultiplicateur) permet, en outre, de réduire l'influence de modes parasites dans les signaux.

2.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le dispositif polarimétrique utilisé pour réaliser nos expériences de diffusion de seconde harmonique. Nous avons rappelé le concept de polarisation de la lumière et le formalisme vectoriel de Jones permettant sa description puis nous avons présenté l'architecture de notre dispositif expérimental. Nous avons ensuite optimisé notre polarimètre en minimisant le nombre de conditionnement de la matrice de passage reliant les intensités aux invariants rotationnels β^2 désirés. Nous avons également vérifié que pour un bruit multiplicatif sur les intensités, le minimum du nombre de conditionnement correspondait à une erreur relative $\sigma_{\frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}}$ minimum sur les invariants rotationnels. Nous avons par la suite décrit en détail le dispositif expérimental et les éléments principaux qui le constituent.

L'automatisation de la procédure de mesure des intensités est réalisée à l'aide d'un programme sous LabviewTM. L'obtention de résultats précis nécessite de réduire les erreurs systématiques inhérentes à la qualité des éléments optiques. Il est donc nécessaire d'étalonner le dispositif expérimental.

Chapitre 3

Étalonnage du montage polarimétrique

3.1 Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre précédent le principe de notre polarimètre et les éléments le constituant. Nous avons également étudié l'optimisation de son architecture et il nous faut maintenant prendre en compte les défauts inhérents à tout type de montage expérimental.

Les erreurs de mesure sont principalement de deux types : les erreurs aléatoires et les erreurs systématiques. Les erreurs aléatoires (ou bruit de mesure) proviennent essentiellement des fluctuations d'intensité de la source laser et de la stabilité des détecteurs (photodiode, photomultiplicateur). Dans ce dernier cas, nous pouvons rencontrer trois types de bruit :

- Le bruit de grenaille (shot noise). Il traduit la granularité de la lumière, d'où son autre nom : bruit de photons. Il peut avoir deux origines : une origine optique et une origine électrique associée à la détection et à la numérisation. Il est inévitable et impose la limite de sensibilité de tous les systèmes de détection.
- Le bruit thermique (Johnson noise). Il fait partie intégrante du détecteur et peut être provoqué par l'échauffement des composants électroniques, mais également par la variation de la température ambiante.
- Le bruit de quantification. Il apparaît lors de la numérisation d'un signal, la quantification étant la conversion du signal analogique d'entrée en signal numérique.

Ces erreurs ne peuvent pas être complètement corrigées car inhérentes à l'expérience. Il faut donc chercher à les minimiser.

Les erreurs systématiques sont notamment liées au positionnement et à la qualité intrinsèque des éléments optiques du dispositif expérimental. Cependant, le positionnement de ces éléments étant réalisé avec une précision de l'ordre du centième de degré, nous négligerons l'influence de ces défauts lors de l'étalonnage du polarimètre. Les polariseurs étant considérés comme parfaits (taux d'extinction de 10^{-3} à 10^{-5}), il reste à prendre en compte les défauts intrinsèques des lames biréfringentes utilisées pour générer et analyser les états de polarisation [64–66]. En effet, une lame de phase n'est jamais parfaite, elle peut présenter :

- de l'activité optique si un défaut de coupe est présent, en particulier si elle est réalisée dans du quartz.
- un défaut d'alignement interne si c'est une lame zéro ordre compensée.
- des défauts d'épaisseur.

B. Boulbry [59] a montré que le modèle décrivant au mieux les lames utilisées dans notre polarimètre était celui d'un biréfringent elliptique pour lequel les paramètres pris en compte sont le déphasage entre les modes propres de polarisation et l'ellipticité d'un mode propre (elliptique droit, $\epsilon > 0$). Les lames utilisées étant quart d'onde achromatiques, leurs paramètres de déphasage et d'ellipticité dépendent par ailleurs de la longueur d'onde, d'où la nécessité de procéder à l'étalonnage de ces éléments pour en déterminer les caractéristiques à une longueur d'onde donnée. En effet, ce type de lame peut présenter écart de plus de 10% vis-à-vis des 90° attendus et une ellipticité différente de 0° [58]. Dès lors, supposer les lames comme idéales au lieu de considérer les valeurs réelles de leur déphasage et de leur ellipticité induit une erreur qui peut atteindre 30% sur les invariants rotationnels que nous souhaitons déterminer dans une expérience de diffusion hyper-Rayleigh [67].

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étalonnage de polarimètres de Mueller à lames de phase tournante, soit en caractérisant chaque lame individuellement [68], soit en utilisant le vide comme milieu de référence [58, 62], l'étalonnage étant alors auto-consistant et tenant compte des compensations d'erreurs éventuelles entre les éléments. E. Compain [69] a quant à lui proposé une procédure d'étalonnage généralisée basée sur l'utilisation d'échantillons de référence (polariseur linéaire et miroir) dont les matrices de Mueller sont supposées parfaitement connues.

Dans le cas particulier d'un polarimètre dédié à l'étude du phénomène de diffusion hyper-Rayleigh, le bras générateur des états de polarisation voit une onde de longueur d'onde double de celle vue par le bras d'analyse, ce qui nous interdit d'utiliser le vide comme milieu de référence. Ainsi, nous pouvons étalonner notre polarimètre, soit en caractérisant chaque lame individuellement, soit en utilisant un milieu de référence

dont le rôle sera de réaliser de façon contrôlée la conversion de longueur d'onde entre le bras de codage de polarisation et le bras de décodage.

Dans ce chapitre, nous présenterons ces deux procédures d'étalonnage et les résultats obtenus pour des longueurs d'onde choisies en fonction des molécules à analyser dans la suite de l'étude.

3.2 Étalonnage individuel des lames

3.2.1 Principe de détermination des paramètres de chaque lame de phase

L'objectif est de déterminer les valeurs des paramètres de déphasage entre états propres de polarisation et d'ellipticité de ces états propres pour chaque lame de phase prise individuellement. La lame, dont "l'axe rapide" (il s'agit de l'azimut associé à l'état propre elliptique droit de la lame) est orienté d'un angle α par rapport à l'horizontale, est placée entre un polariseur d'entrée vertical et un polariseur de sortie en rotation d'angle α_p , également défini par rapport à l'horizontale (Fig. 3.1). Nous ferons ici l'hypothèse que cette rotation du polariseur de sortie n'induit pas d'erreurs supplémentaires, de type erreurs de positionnement angulaire, erreurs dues à l'inhomogénéité éventuelle du polariseur ou erreurs dues à une fluctuation de pointé du faisceau. Les résultats de cet étalonnage du polarimètre avec polariseur de sortie tournant seront donc transposables à l'utilisation expérimentale pour laquelle est prévu le polarimètre, c'est à dire la mesure de signaux de seconde harmonique émis par des molécules en phase liquide avec polariseur de sortie fixe et horizontal.

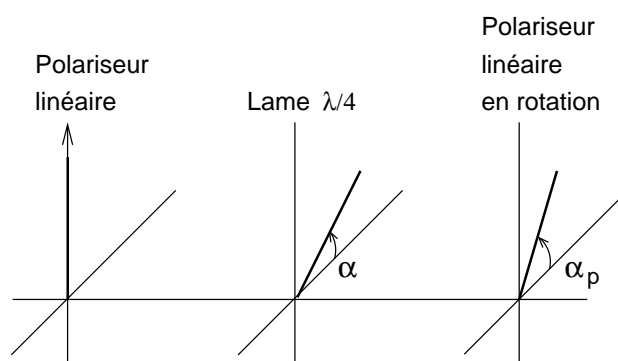


FIG. 3.1 – Disposition du montage de calibration individuelle des lames.

L'intensité détectée dans une telle configuration dépend de l'orientation de la lame de phase et de celle du polariseur de sortie. Pour établir son expression, considérons

tout d'abord la matrice de Jones associée à la lame (biréfringent elliptique) [58] :

$$J = \begin{pmatrix} A^* & -B^* \\ B & A \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

avec :

$$\begin{aligned} A &= \cos \frac{\delta}{2} + i \sin \frac{\delta}{2} \cos 2\epsilon \cos 2\alpha \\ B &= \sin \frac{\delta}{2} (\sin 2\epsilon - i \cos 2\epsilon \sin 2\alpha) \end{aligned} \quad (3.2)$$

où δ est le déphasage, ϵ est l'ellipticité et α est l'azimut de l'état propre de référence (elliptique droit, $\epsilon > 0$).

La polarisation de l'onde émergeant de la lame est donnée par :

$$\begin{bmatrix} E_{lame}^X \\ E_{lame}^Y \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} A^* & -B^* \\ B & A \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ E^Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -B^* E^Y \\ A E^Y \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

où E^Y est la polarisation de l'onde issue du polariseur d'entrée vertical.

Au polariseur linéaire incliné d'un angle α_p correspond la matrice de Jones suivante :

$$J_P = \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha_p & \cos \alpha_p \sin \alpha_p \\ \cos \alpha_p \sin \alpha_p & \sin^2 \alpha_p \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Le champ électrique de l'onde reçue par le détecteur après passage dans la lame de phase et le polariseur de sortie est donc :

$$\mathbf{E}_{Detect} = J_P \cdot \begin{pmatrix} E_{lame}^X \\ E_{lame}^Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha_p E_{lame}^X + \cos \alpha_p \sin \alpha_p E_{lame}^Y \\ \cos \alpha_p \sin \alpha_p E_{lame}^X + \sin^2 \alpha_p E_{lame}^Y \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

et l'intensité détectée est :

$$\begin{aligned} I &= \mathbf{E}_{Detect}^\dagger \mathbf{E}_{Detect} \\ &= \frac{1}{2} [(|E_{lame}^X|^2 + |E_{lame}^Y|^2) + \cos 2\alpha_p (|E_{lame}^X|^2 - |E_{lame}^Y|^2) \\ &\quad + \sin 2\alpha_p (E_{lame}^X E_{lame}^{Y*} + E_{lame}^{X*} E_{lame}^Y)] \\ &= \frac{1}{2} (E^Y)^2 [(|A|^2 + |B|^2) + \cos 2\alpha_p (|B|^2 - |A|^2) - \sin 2\alpha_p (AB + A^* B^*)] \end{aligned} \quad (3.6)$$

où $\mathbf{E}_{Detect}^\dagger$ est le transposé conjugué complexe de \mathbf{E}_{Detect} .

La lame est fixe et si nous choisissons une inclinaison $\alpha = 45^\circ$, cette expression se simplifie en :

$$I(\alpha_p) = I_0(1 - \cos 2\alpha_p \cos \delta - \sin \delta \sin 2\varepsilon \sin 2\alpha_p) \quad (3.7)$$

La rotation du polariseur de sortie permet alors de décrire les écarts vis-à-vis de la polarisation circulaire attendue, écarts qui ont pour origine les défauts de déphasage et d'ellipticité de la lame considérée.

L'équation (3.7) incite à procéder à l'analyse des intensités obtenues par transformée de Fourier. Ainsi, nous déduirons de la hauteur des pics de Fourier les caractéristiques de la lame [68]. En notant \hat{I} l'expression de la TF :

$$\delta = \arccos \left[\frac{\text{Re}[\hat{I}](\nu_2)}{-\text{Re}[\hat{I}](\nu_0)} \right] \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2 \sin \delta} \arcsin \left[\frac{\text{Im}[\hat{I}](\nu_2)}{-\text{Re}[\hat{I}](\nu_0)} \right] \quad (3.9)$$

Il faut cependant noter que dans la situation expérimentale qui est la nôtre, c'est à dire avec une source laser pulsée, l'extraction des composantes $\cos \delta$ et $\sin \delta \sin 2\varepsilon$ peut s'effectuer indifféremment par analyse de Fourier de l'intensité mesurée ou par analyse matricielle en considérant l'expression :

$$[I(\alpha_p)] = [A(\alpha_p)] [I_0, I_0 \cos \delta, I_0 \sin \delta \sin 2\varepsilon]^T \quad (3.10)$$

où $[A(\alpha_p)]_i = [1, -\cos 2\alpha_p, -\sin 2\alpha_p]_i$ pour $i = 1 \dots n$, n étant le nombre de positions du polariseur de sortie. Ainsi,

$$[I_0, I_0 \cos \delta, I_0 \sin \delta \sin 2\varepsilon]^T = [A_p(\alpha_p)]^{-1} [I(\alpha_p)] \quad (3.11)$$

où nous rappelons que $[A_p(\alpha_p)]^{-1} = ([A]^T [A])^{-1} [A]^T$ (matrice pseudo-inverse).

Ce choix d'analyse nous permet à nouveau, par une étude de conditionnement de $[A]$, d'obtenir le pas optimal de rotation pour le polariseur de sortie. Nous avons choisi *a priori* un nombre de positions du polariseur égal à 32, un pas d'incrément constant et une position initiale du polariseur de sortie correspondant à $\alpha_p = 0^\circ$ (polariseurs croisés). Il apparaît sur la figure 3.2 une large gamme de choix possibles de la valeur du pas d'incrément ; nous l'avons choisi égal à $\frac{\pi}{16} = 11,25^\circ$, ce qui correspond à une rotation de un tour du polariseur en 32 positions.

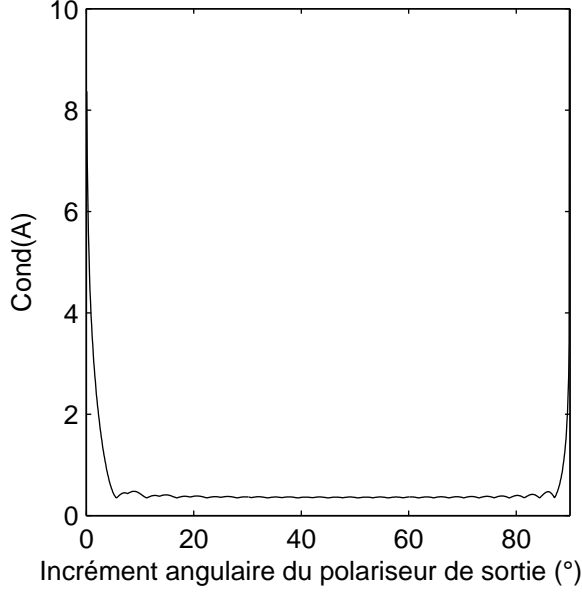


FIG. 3.2 – Évolution du nombre de conditionnement de la matrice $[A]$ pour 32 positions du polariseur de sortie.

3.2.2 Estimation des incertitudes sur les paramètres de la lame

Le formalisme matriciel précédent est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir les incertitudes sur les paramètres recherchés par propagation des erreurs de mesures [Eq. (2.24)]. Il faut tout d'abord estimer l'erreur totale σ^{tot} sur les intensités, tenant compte à la fois des erreurs aléatoires et des erreurs systématiques. Pour cela, nous comparons les intensités mesurées I_{mes} aux intensités recalculées I_{calc} , obtenues en réinjectant dans l'équation (3.7) le couple de valeurs (δ, ϵ) issu de la mesure :

$$\sigma^{tot}(I_k) = |I_{mes}^k - I_{calc}^k| \quad (3.12)$$

où $k = 1 \dots 32$.

Ces valeurs mises au carré forment la diagonale de la matrice de covariance $[Cov^{tot}(I)]$ tenant compte de l'erreur totale sur les mesures d'intensité (les éléments non diagonaux sont supposés nuls pour des mesures d'intensité supposées non corrélées car séquentielles dans le cas présent). Pour propager les erreurs de mesures vers les paramètres δ et ϵ de la lame considérée, il faut linéariser les expressions $I_0 \cos \delta$ et $I_0 \sin \delta \sin 2\epsilon$ autour du couple de valeurs (δ, ϵ) issu de la mesure, c'est-à-dire effectuer un développement en série de Taylor autour de ces valeurs. Le développement de cette procédure est présen-

tée dans un cadre général en Annexe D. Il en résulte que la matrice de covariance de (I_0, δ, ϵ) est obtenue en exprimant la relation suivante :

$$[Cov(I_0, \delta, \epsilon)] = \left([F]^T [F]\right)^{-1} [F]^T [Cov^{tot}(I)] [F] \left([F]^T [F]\right)^{-1} \quad (3.13)$$

où $[F]$ est le Jacobien associé :

$$[F] = \begin{bmatrix} \frac{\partial I_0}{\partial I_0} & \frac{\partial I_0}{\partial \delta} & \frac{\partial I_0}{\partial \epsilon} \\ \frac{\partial}{\partial I_0} (I_0 \cos \delta) & \frac{\partial}{\partial \delta} (I_0 \cos \delta) & \frac{\partial}{\partial \epsilon} (I_0 \cos \delta) \\ \frac{\partial}{\partial I_0} (I_0 \sin \delta \sin 2\epsilon) & \frac{\partial}{\partial \delta} (I_0 \sin \delta \sin 2\epsilon) & \frac{\partial}{\partial \epsilon} (I_0 \sin \delta \sin 2\epsilon) \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Les écarts-type recherchés, σ_δ et σ_ϵ , sont donc les racines carrées des deux derniers éléments diagonaux de la matrice de covariance $[Cov(I_0, \delta, \epsilon)]$.

3.2.3 Montage

La figure 3.3 présente le montage expérimental utilisé. Le faisceau incident, dont la puissance est contrôlée par l'ensemble polariseur P3, lame demi onde L3 et polariseur P1 traverse la lame quart d'onde L que nous souhaitons étalonner. Celle-ci, dont l'axe rapide est incliné d'un angle $\alpha = 45^\circ$ par rapport à l'horizontale, génère une onde de polarisation pseudo-circulaire qui est ensuite analysée par le polariseur tournant P2. Une partie du faisceau laser incident, réfléchi par une lame séparatrice, est détectée par une photodiode D et utilisée comme signal de référence.

Le couple diode de détection-polariseur tournant doit être adapté suivant la lame à étalonner, la première lame quart d'onde étant achromatique sur le spectre infrarouge et la seconde sur le spectre visible. Le polariseur d'entrée comme celui de sortie sont des polariseurs de Glan du fait de la forte intensité du faisceau. Le polariseur d'entrée est un polariseur infrarouge qui définit la direction de polarisation verticale de référence. Il fonctionne tout aussi bien en régime infrarouge que visible et reste donc en place quel que soit la longueur d'onde à laquelle nous souhaitons étalonner la lame considérée.

3.2.4 Résultats

Les intensités mesurées pour chaque position du polariseur de sortie correspondent à une moyenne sur 32 acquisitions d'un signal numérisé à l'oscilloscope en utilisant la fonction moyenne glissante sur 64 tirs présente sur cet appareil. Les figures 3.4 à 3.7 résument les résultats obtenus lors de l'étalonnage des lames d'entrée et de sortie pour différentes longueurs d'onde. Nous y présentons l'intensité du signal mesuré, son

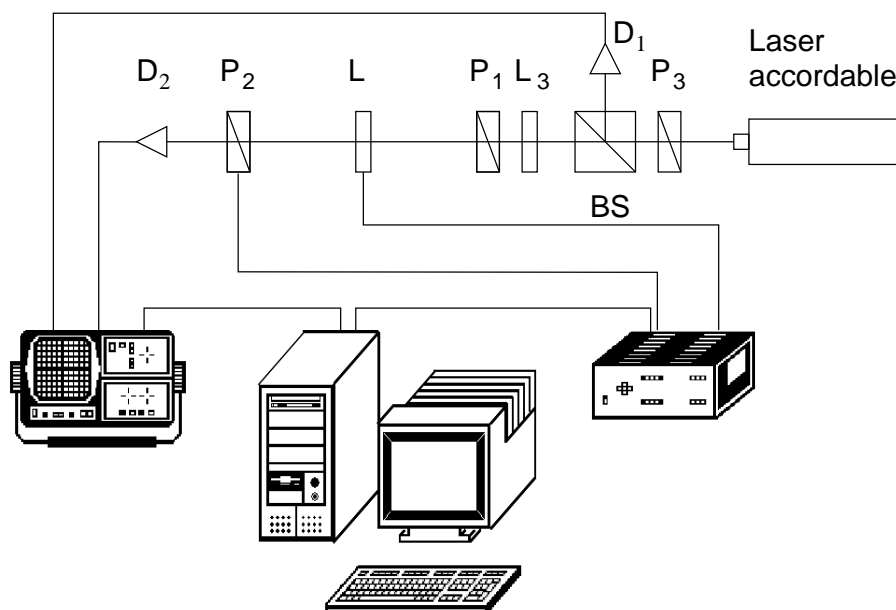
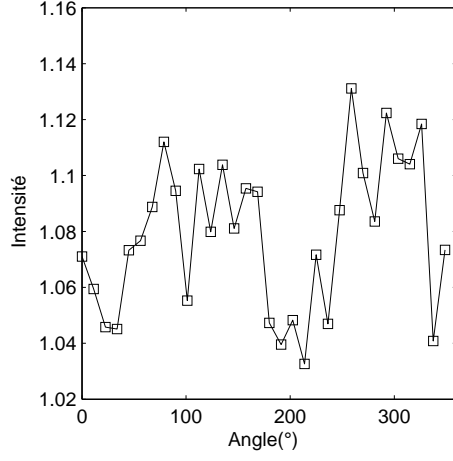
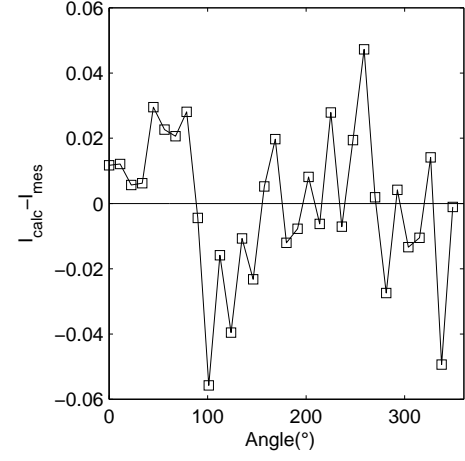
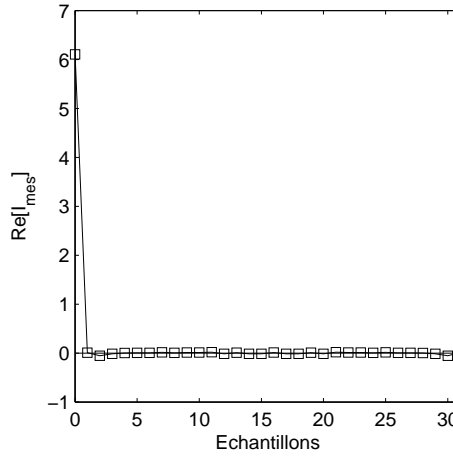


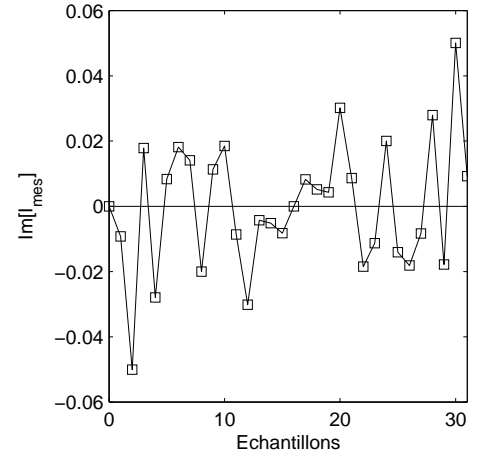
FIG. 3.3 – Montage expérimental de calibration individuelle des lames. P1, P3 : polariseurs de Glan-Taylor linéaires verticaux ; P2 : polariseur de Glan-Taylor linéaire ; L : lame quart d’onde quasi achromatique ; L3 : lame demi onde quasi achromatique ; BS : cube séparateur ; D1, D2 : photodiodes.

traitement par analyse de Fourier et l’estimation du bruit total de mesure. L’analyse de Fourier permet d’estimer rapidement le niveau de bruit de la mesure considérée, puisque nous nous attendons à voir des pics correspondant à la fréquence $2\alpha_p$ ressortir lors de cette analyse. L’utilisation d’un polariseur de Glan induit un décalage de direction du faisceau émergent et sa mise en rotation implique l’existence de fréquences parasites sur les spectres de Fourier obtenus. Nous observons alors un pic dû à la rotation du polariseur P2 à la fréquence α_p (pic numéro 1) qui peut être noyé dans le bruit (cf. Fig.3.4.e par exemple) ou ressortir complètement du bruit (cf. Fig.3.5.e). L’analyse de Fourier permet donc un contrôle de l’influence de la rotation de P2. Cependant, nous avons par la suite utilisé le formalisme matriciel pour estimer le déphasage, δ , et l’ellipticité, ϵ , des lames car il nous a paru plus aisé d’en estimer les écarts-type respectifs par propagation matricielle du bruit total de mesure.

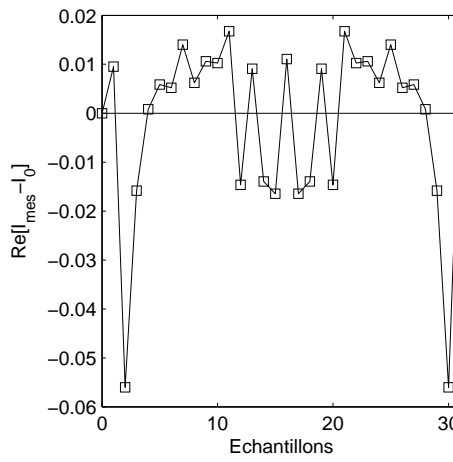
Cette méthode d’étalonnage permet d’obtenir les paramètres recherchés des lames avec une erreur relative de l’ordre de 1% sur le déphasage (l’erreur relative est beaucoup plus forte sur l’ellipticité étant donnée la faible valeur de celle-ci). Par construction, cette procédure ne permet pas de rendre compte des éventuelles compensations ou aggravations des défauts de lames inhérents à la présence simultanée de ces lames dans

(a) Signal $I_{mes}(\theta)$ (b) $I_{calc}(\theta) - I_{mes}(\theta)$ 

(c) Partie réelle de la TF du signal

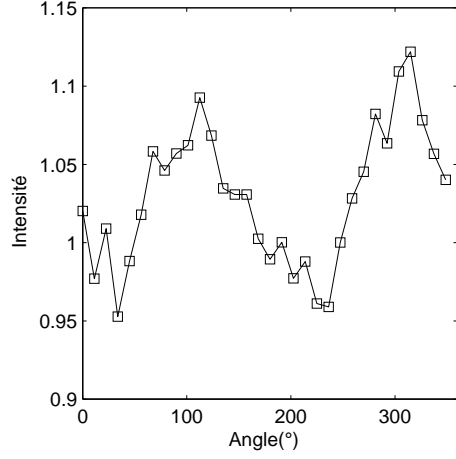
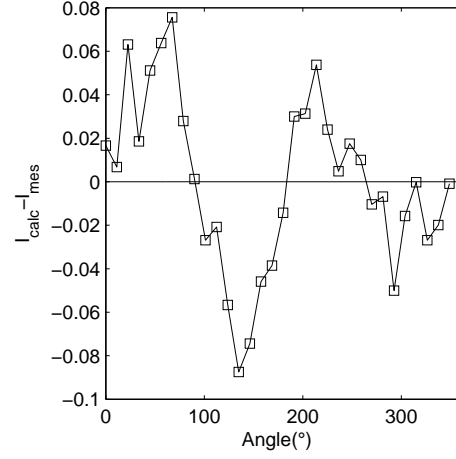
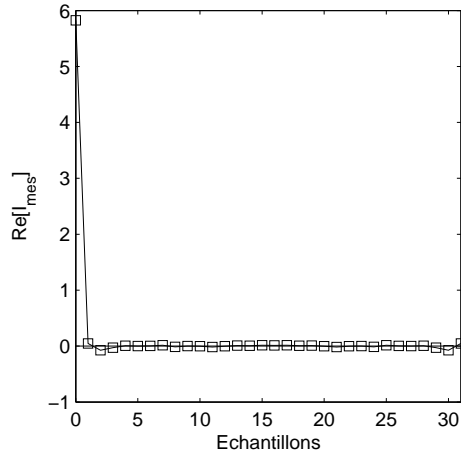


(d) Partie imaginaire de la TF du signal

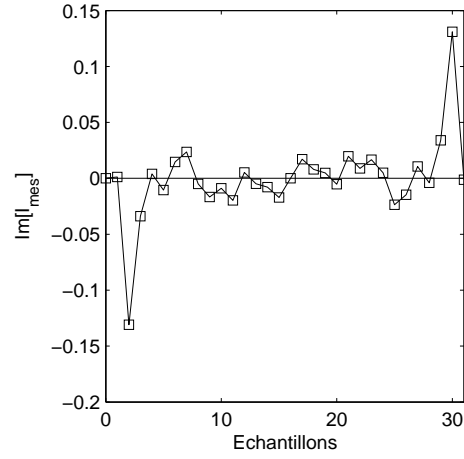
(e) Partie réelle de la TF du signal $I_{mes} - I_0$

$$\begin{aligned}\delta &= 88,95^\circ \\ \sigma_\delta &= 0,27^\circ \\ \varepsilon &= 0,47^\circ \\ \sigma_\varepsilon &= 0,11^\circ\end{aligned}$$

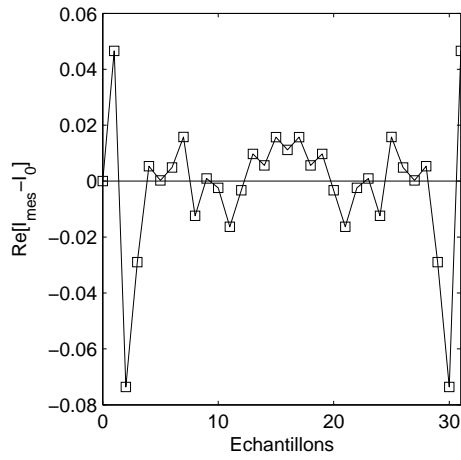
FIG. 3.4 – Étalonnage de la lame d'entrée à 1064 nm.

(a) Signal $I_{mes}(\theta)$ (b) $I_{calc}(\theta) - I_{mes}(\theta)$ 

(c) Partie réelle de la TF du signal

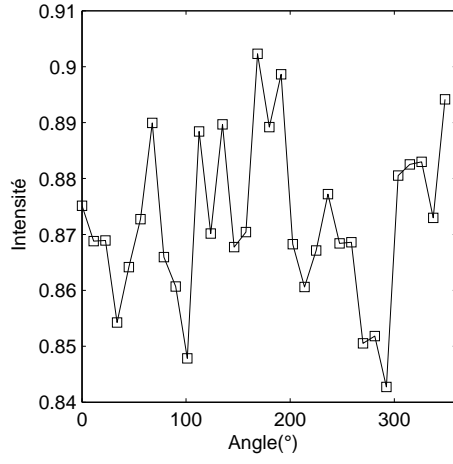
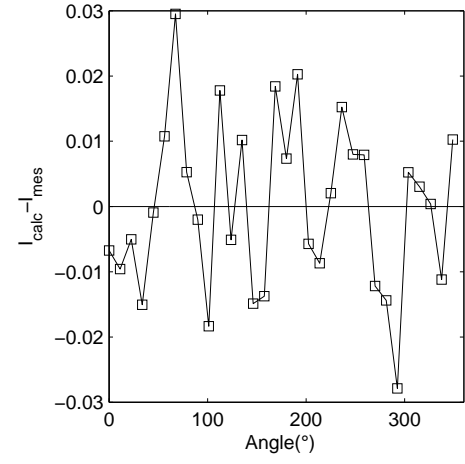
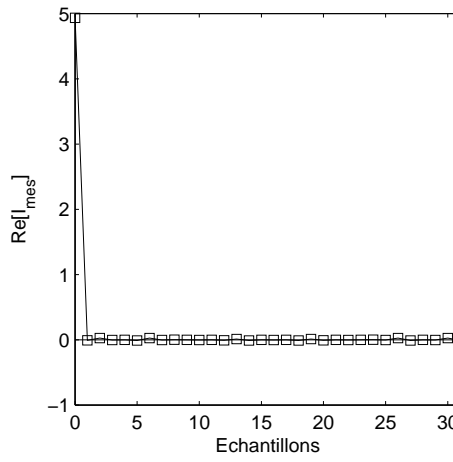


(d) Partie imaginaire de la TF du signal

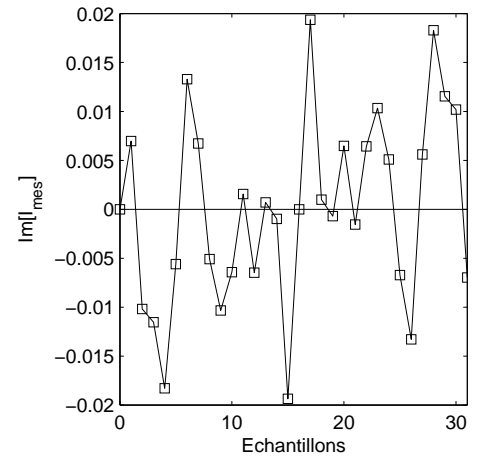
(e) Partie réelle de la TF du signal $I_{mes} - I_0$

$$\begin{aligned}\delta &= 88,55^\circ \\ \sigma_\delta &= 0,23^\circ \\ \varepsilon &= 1,29^\circ \\ \sigma_\varepsilon &= 0,18^\circ\end{aligned}$$

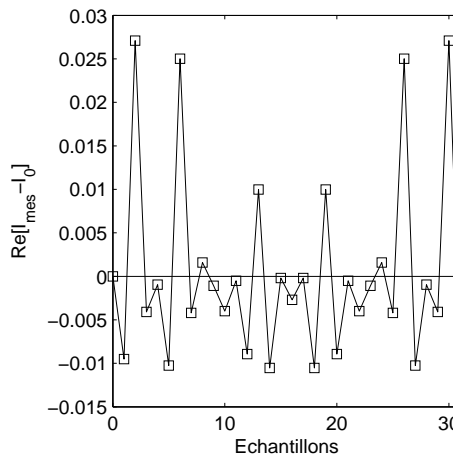
FIG. 3.5 – Étalonnage de la lame d'entrée à 1265 nm.

(a) Signal $I_{mes}(\theta)$ (b) $I_{calc}(\theta) - I_{mes}(\theta)$ 

(c) Partie réelle de la TF du signal

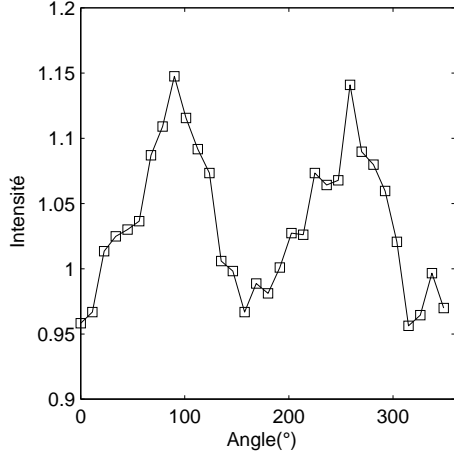
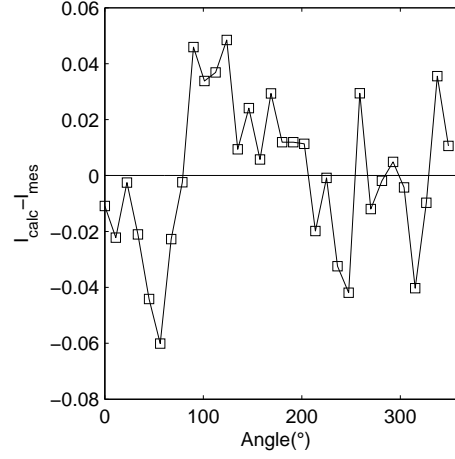
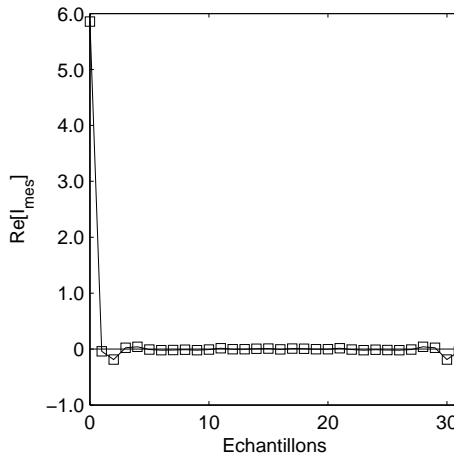


(d) Partie imaginaire de la TF du signal

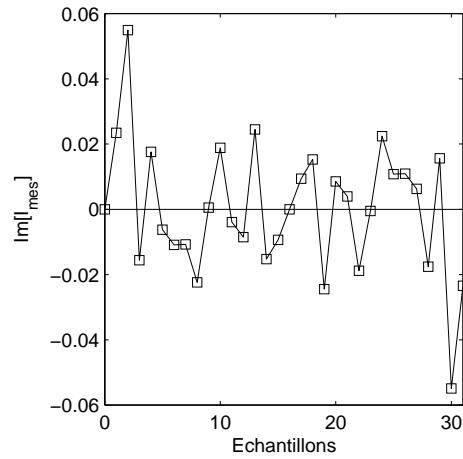
(e) Partie réelle de la TF du signal $I_{mes} - I_0$

$$\begin{aligned}\delta &= 90,67^\circ \\ \sigma_\delta &= 0,22^\circ \\ \varepsilon &= 0,15^\circ \\ \sigma_\varepsilon &= 0,10^\circ\end{aligned}$$

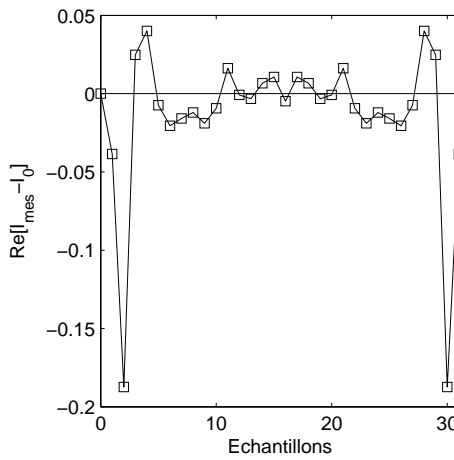
FIG. 3.6 – Étalonnage de la lame de sortie à 532 nm.

(a) Signal $I_{mes}(\theta)$ (b) $I_{calc}(\theta) - I_{mes}(\theta)$ 

(c) Partie réelle de la TF du signal



(d) Partie imaginaire de la TF du signal

(e) Partie réelle de la TF du signal $I_{mes} - I_0$

$$\begin{aligned}\delta &= 86,56^\circ \\ \sigma_\delta &= 0,29^\circ \\ \varepsilon &= -0,48^\circ \\ \sigma_\varepsilon &= 0,17^\circ\end{aligned}$$

FIG. 3.7 – Étalonnage de la lame de sortie à 632,5 nm.

le montage polarimétrique expérimental. Ce n'est donc pas une procédure d'étalonnage "auto-consistante". De plus, elle implique d'adapter le couple polariseur de sortie-diode de détection ainsi que la voie de référence, pour chaque gamme de longueur d'onde (visible ou infrarouge).

Pour limiter ces manipulations et la composition d'erreurs éventuelles, nous avons recherché une méthode de calibration impliquant un milieu référence dont le rôle est de réaliser la conversion de longueur d'onde entre le bras d'entrée (codage) et le bras de sortie (analyse) du polarimètre. Ainsi, l'objectif est de proposer une méthode permettant de déterminer les défauts d'une lame d'entrée de gamme spectrale infrarouge et d'une lame de sortie de gamme spectrale visible. Une telle méthode peut de plus s'avérer indispensable si l'expérimentateur ne dispose que d'une source laser de longueur d'onde fixe ou de gamme spectrale limitée.

3.3 Étalonnage au moyen d'un milieu convertisseur de longueur d'onde

3.3.1 Principe

Il faut donc réaliser une expérience de seconde harmonique et disposer d'un milieu permettant d'effectuer la conversion de longueur d'onde, de façon contrôlée en terme de polarisation, entre le domaine infrarouge et le domaine visible. Ce rôle sera rempli par une lame de quartz. Le schéma de principe du montage d'étalonnage au moyen d'un milieu convertisseur de longueur d'onde est présenté sur la figure 3.8.

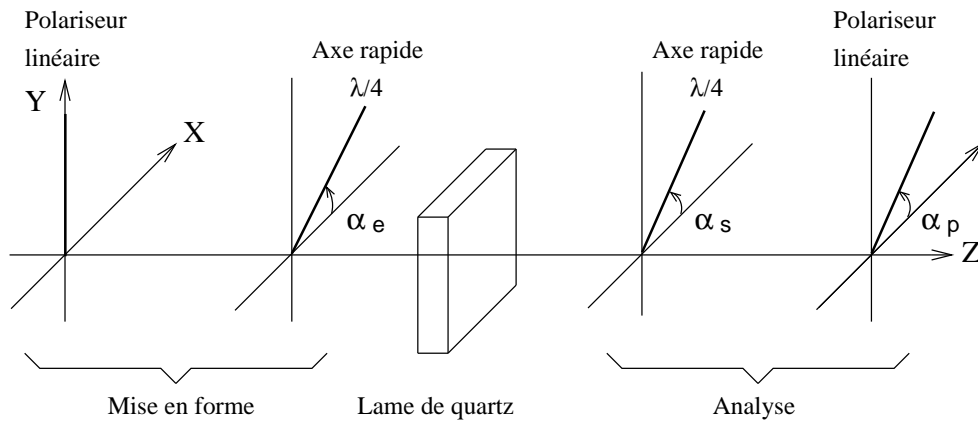


FIG. 3.8 – Disposition du montage de calibration des lames au moyen d'un milieu convertisseur de longueur d'onde.

La lame voit un faisceau lumineux incident infrarouge dont nous contrôlons la polarisation par l'ensemble polariseur vertical-lame quart d'onde d'orientation α_e . La lumière cohérente émise en seconde harmonique est ensuite analysée par un ensemble lame quart d'onde d'orientation α_s -polariseur d'orientation α_p . L'intensité de la lumière détectée dépend donc des paramètres des lames de phase, de leurs orientations angulaires et de l'angle du polariseur de sortie mais dépend également des paramètres intrinsèques de la lame de quartz. L'analyse de cette intensité de seconde harmonique doit donc permettre d'estimer les paramètres de déphasage et d'ellipticité recherchés, pour peu que nous ayons une parfaite connaissance du comportement polarimétrique de la lame de quartz étalon utilisée [67].

Le polariseur de sortie n'est pas fixe et horizontal mais tournant pour disposer de suffisamment de degrés de liberté dans la procédure d'étalonnage. Le polariseur de sortie utilisé est un polariseur argentique présentant une acceptation angulaire importante et dont la rotation n'induit pas de déviation du faisceau de part sa faible épaisseur. Nous supposons donc que sa rotation n'induit pas d'erreurs supplémentaires dans la procédure d'étalonnage et nous considérerons à nouveau que les résultats de cet étalonnage du polarimètre avec polariseur de sortie tournant seront transposables à l'utilisation du polarimètre avec polariseur de sortie fixe et horizontal.

3.3.2 Choix de l'axe optique

Le formalisme de Jones permet d'exprimer les composantes du champ électrique de l'onde incidente. Les composantes du vecteur polarisation non linéaire $\mathbf{P}_{2\omega}$ sont ensuite obtenues en considérant le tenseur $[d]$ du quartz par la relation tensorielle suivante, exprimée dans le repère propre de la lame [70] :

$$\begin{pmatrix} P_{2\omega}^x \\ P_{2\omega}^y \\ P_{2\omega}^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\omega}^x E_{\omega}^x \\ E_{\omega}^y E_{\omega}^y \\ E_{\omega}^z E_{\omega}^z \\ 2E_{\omega}^y E_{\omega}^z \\ 2E_{\omega}^x E_{\omega}^z \\ 2E_{\omega}^x E_{\omega}^y \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Le quartz est un cristal uniaxe qui fait partie du groupe de symétrie $32 - D_3$ pour lequel les relations de symétrie impliquent une simplification du tenseur $[d]$ [71] :

$$[d] = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Les composantes du champ électrique de l'onde de seconde harmonique diffusée s'expriment donc dans le repère propre de la lame comme :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^x &\propto d_{11} [E_{\omega}^{x2} - E_{\omega}^{y2}] + 2d_{14} E_{\omega}^y E_{\omega}^z \\ E_{2\omega}^y &\propto -2d_{14} E_{\omega}^x E_{\omega}^z - 2d_{11} E_{\omega}^x E_{\omega}^y \\ E_{2\omega}^z &\propto 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

L'analyse de ces équations va nous permettre de faire un premier choix important concernant le plan de coupe de la lame de quartz utilisée par rapport à *la direction de l'axe optique*. Nous avons ainsi envisagé dans un premier temps d'opter pour une orientation de l'axe optique du quartz située dans le plan de la lame. C'est suivant cette direction que se présentent les axes optiques des lames de phase classiques, l'onde optique voyant alors 2 indices de réfraction. Le matériau présente alors une *biréfringence linéaire* : un indice, dit *extraordinaire*, correspond à la direction de l'axe optique et l'autre, dit *ordinaire* correspond à une direction perpendiculaire à l'axe optique. La figure 3.9 illustre un exemple de cette situation expérimentale dont sont déduites les correspondances d'axes suivantes, dues au changement de repère entre le repère propre de la lame et celui du laboratoire :

$$\begin{aligned} X &\leftrightarrow -z \\ Y &\leftrightarrow y \\ Z &\leftrightarrow x \end{aligned} \quad (3.18)$$

Ainsi, pour une onde plane se propageant suivant la direction Z (direction x du repère propre de la lame), nous obtenons :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^x &\propto -d_{11} E_{\omega}^{y2} + 2d_{14} E_{\omega}^y E_{\omega}^z \\ E_{2\omega}^y &\propto 0 \\ E_{2\omega}^z &\propto 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

La polarisation émise est suivant x ($= Z$) donc il n'y a pas de propagation de signal de seconde harmonique suivant la direction Z et donc pas d'émission cohérente.

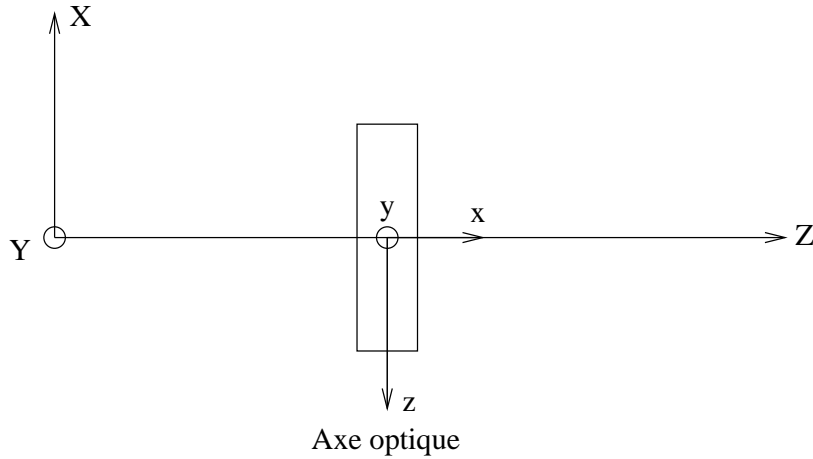


FIG. 3.9 – Axe optique dans le plan de la lame de quartz.

Nous avons ensuite envisagé d'incliner la lame de quartz de manière à ne plus avoir une incidence normale. Cette situation revient à compliquer excessivement le problème puisqu'il faut alors tenir compte non seulement de la biréfringence linéaire mais également de la biréfringence circulaire du milieu étudié. Nous avons finalement opté pour un choix d'axe optique normal au plan de la lame comme indiqué sur la figure 3.10.

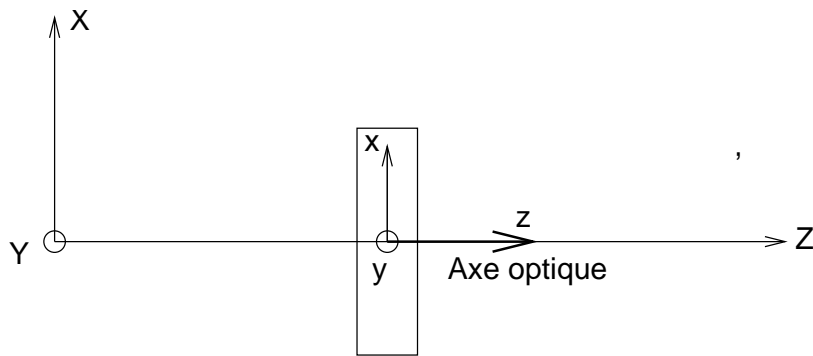


FIG. 3.10 – Axe optique perpendiculaire au plan de la lame de quartz.

L'onde optique voit alors un seul indice de réfraction, l'indice ordinaire, et le milieu présente uniquement de la biréfringence circulaire. Les composantes $E_{2\omega}^x$ et $E_{2\omega}^y$ du champ de l'onde émise en seconde harmonique sont non nulles [72] :

$$\begin{aligned}
E_{2\omega}^x &\propto d_{11} [E_{\omega}^{x2} - E_{\omega}^{y2}] \\
E_{2\omega}^y &\propto -2d_{11} E_{\omega}^x E_{\omega}^y \\
E_{2\omega}^z &\propto 0
\end{aligned} \tag{3.20}$$

et se propagent suivant la direction Z du laboratoire.

La propagation de l'onde incidente dans la lame de quartz provoque l'émission d'ondes de seconde harmonique déphasées entre elles puisque réparties dans l'épaisseur de la lame. Ces ondes de seconde harmonique, tout comme l'onde incidente, sont soumises au pouvoir rotatoire du quartz. La figure 3.11 illustre cette situation pour une polarisation incidente verticale dans le cas d'un quartz α , c'est-à-dire présentant un pouvoir rotatoire de sens horaire. Pour une propagation sur une épaisseur z de quartz, le champ électrique \mathbf{E}_{ω} subit une rotation de $\rho_{\omega}z$ (ρ_{ω} étant le pouvoir rotatoire du quartz à la fréquence incidente ω). A la profondeur z , il y a génération d'une onde de seconde harmonique dont le champ électrique $\mathbf{E}_{2\omega}$ est orienté d'un angle $\alpha_{2\omega}$ par rapport à la verticale. Cette onde se propage alors sur une épaisseur $(e - z)$, e étant l'épaisseur totale de la lame, et est soumise au pouvoir rotatoire $\rho_{2\omega}$ du quartz à la fréquence 2ω . Elle ressort de la lame avec une polarisation ayant tournée d'un angle $\alpha_{2\omega} + \rho_{2\omega}(e - z)$.

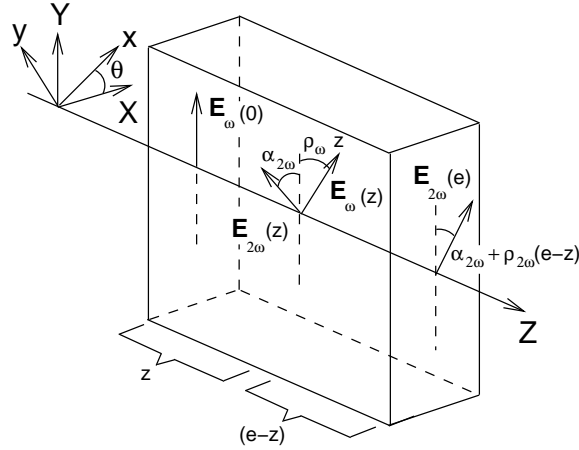


FIG. 3.11 – Rotation d'une polarisation incidente verticale et de l'onde de seconde harmonique générée par celle-ci lors de la propagation dans la lame de quartz.

C'est en faisant la somme des champs de seconde harmonique générés par la propagation de l'onde incidente tout au long de l'épaisseur de la lame de quartz que nous obtiendrons le champ électrique total de seconde harmonique. Le développement de ce

calcul est présenté dans le paragraphe suivant.

3.3.3 Calcul du champ de seconde harmonique sortant de la lame de quartz

Nous nous plaçons ici dans l'hypothèse où l'onde incidente est supposée ne pas subir d'atténuation lors de son parcours dans la lame de quartz (la bande d'absorption du quartz se situant dans l'UV). Du fait de la coupe choisie, cette onde incidente voit un seul indice de réfraction tout comme l'onde de seconde harmonique émise. Il s'agit de l'indice ordinaire que nous noterons respectivement n_ω^o pour l'onde incidente et $n_{2\omega}^o$ pour l'onde de seconde harmonique. Il nous faut préciser que les états propres de polarisation de la lame de quartz sont alors les polarisations circulaires droite et gauche auxquelles correspondent respectivement les indices de réfraction n_d et n_g à une longueur d'onde donnée. L'indice n^o est alors une moyenne de ces deux indices, *i.e.*, $n^o = \frac{n_d + n_g}{2}$. Cette absence de biréfringence linéaire semble indiquer une invariance par rotation de la lame par rapport à l'axe z , ce qui est inexact si nous nous référons à l'équation 3.20 qui montre une différence entre les composantes $E_{2\omega}^x$ et $E_{2\omega}^y$ du champ de l'onde émise en seconde harmonique. Nous considérerons donc une rotation initiale θ du repère propre de la lame vis-à-vis du repère du laboratoire $[(x, y, z)]$ et $[(X, Y, Z)]$, respectivement], comme indiqué sur la figure 3.11. Ainsi, $z \equiv Z$ et θ est l'angle entre l'axe x et l'axe X .

Les composantes du champ électrique de l'onde incidente dans le repère propre de la lame s'expriment en fonction des composantes de ce champ dans le repère du laboratoire comme :

$$\begin{bmatrix} E_\omega^x \\ E_\omega^y \end{bmatrix} = [R(\theta)] \begin{bmatrix} E_\omega^X \\ E_\omega^Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_\omega^X \\ E_\omega^Y \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

Le champ électrique de l'onde de seconde harmonique générée à une profondeur z de la lame de quartz, exprimé dans le repère propre de celle-ci est :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^x(z) &\propto d_{11} \left[E_\omega^x(z)^2 - E_\omega^y(z)^2 \right] \\ E_{2\omega}^y(z) &\propto -2d_{11} E_\omega^x(z) E_\omega^y(z) \end{aligned}$$

et exploitant la relation (3.21), nous obtenons :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^x(z) &\propto d_{11} \left\{ \cos 2\theta \left[E_{\omega}^X(z)^2 - E_{\omega}^Y(z)^2 \right] + 2 \sin 2\theta E_{\omega}^X(z) E_{\omega}^Y(z) \right\} \\ E_{2\omega}^y(z) &\propto d_{11} \left\{ \sin 2\theta \left[E_{\omega}^X(z)^2 - E_{\omega}^Y(z)^2 \right] - 2 \cos 2\theta E_{\omega}^X(z) E_{\omega}^Y(z) \right\} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Les composantes de ce champ sont obtenues dans le repère du laboratoire par rotation $R(-\theta)$, si bien que :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^X(z) &\propto d_{11} \left\{ \cos 3\theta \left[E_{\omega}^X(z)^2 - E_{\omega}^Y(z)^2 \right] + 2 \sin 3\theta E_{\omega}^X(z) E_{\omega}^Y(z) \right\} \\ E_{2\omega}^Y(z) &\propto d_{11} \left\{ \sin 3\theta \left[E_{\omega}^X(z)^2 - E_{\omega}^Y(z)^2 \right] - 2 \cos 3\theta E_{\omega}^X(z) E_{\omega}^Y(z) \right\} \end{aligned} \quad (3.23)$$

soit sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} E_{2\omega}^X(z) \\ E_{2\omega}^Y(z) \end{bmatrix} \propto d_{11} \begin{bmatrix} \cos 3\theta & \sin 3\theta \\ \sin 3\theta & -\cos 3\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\omega}^X(z)^2 - E_{\omega}^Y(z)^2 \\ 2E_{\omega}^X(z) E_{\omega}^Y(z) \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

L'onde incidente s'est propagée sur une épaisseur z de lame donc du fait du pouvoir rotatoire du quartz :

$$\begin{bmatrix} E_{\omega}^X(z) \\ E_{\omega}^Y(z) \end{bmatrix} = \exp \left(-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{\omega}^o z \right) \begin{bmatrix} \cos \rho_{\omega} z & \sin \rho_{\omega} z \\ -\sin \rho_{\omega} z & \cos \rho_{\omega} z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\omega}^X(0) \\ E_{\omega}^Y(0) \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

où $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ est la longueur d'onde du faisceau incident.

L'onde de seconde harmonique générée en z s'est quant à elle propagée sur une épaisseur $(e - z)$ donc, à la sortie de la lame, nous avons :

$$\begin{bmatrix} E_{2\omega}^X \\ E_{2\omega}^Y \end{bmatrix} = \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda_2} n_{2\omega}^o (e - z) \right] \begin{bmatrix} \cos \rho_{2\omega} (e - z) & \sin \rho_{2\omega} (e - z) \\ -\sin \rho_{2\omega} (e - z) & \cos \rho_{2\omega} (e - z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{2\omega}^X(z) \\ E_{2\omega}^Y(z) \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

en posant que $\lambda_2 = \lambda/2$.

L'expression du champ élémentaire à la sortie de la lame, $d\mathbf{E}_{2\omega}(e)$, généré sur une épaisseur de quartz dz , à la profondeur z , s'obtient donc en injectant les équations (3.25) et (3.26) dans l'équation (3.24). Ses composantes X et Y sont :

$$\begin{aligned}
dE_{2\omega}^X(e, z) &\propto d_{11} \exp\left(-i\frac{4\pi}{\lambda}n_{2\omega}^o e\right) \exp\left[-i\frac{4\pi}{\lambda}(n_{\omega}^o - n_{2\omega}^o)z\right] \\
&\times \left\{ \cos[3\theta - \rho_{2\omega}e + (\rho_{2\omega} + 2\rho_{\omega})z] \left[E_{\omega}^X(0)^2 - E_{\omega}^Y(0)^2\right] \right. \\
&\quad \left. + 2 \sin[3\theta - \rho_{2\omega}e + (\rho_{2\omega} + 2\rho_{\omega})z] E_{\omega}^X(0) E_{\omega}^Y(0) \right\} dz \quad (3.27)
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
dE_{2\omega}^Y(e, z) &\propto d_{11} \exp\left(-i\frac{4\pi}{\lambda}n_{2\omega}^o e\right) \exp\left[-i\frac{4\pi}{\lambda}(n_{\omega}^o - n_{2\omega}^o)z\right] \\
&\times \left\{ \sin[3\theta - \rho_{2\omega}e + (\rho_{2\omega} + 2\rho_{\omega})z] \left[E_{\omega}^X(0)^2 - E_{\omega}^Y(0)^2\right] \right. \\
&\quad \left. - 2 \cos[3\theta - \rho_{2\omega}e + (\rho_{2\omega} + 2\rho_{\omega})z] E_{\omega}^X(0) E_{\omega}^Y(0) \right\} dz \quad (3.28)
\end{aligned}$$

Il faut réaliser la somme de tous les champs de seconde harmonique générés sur l'épaisseur totale de la lame. Ainsi, d'après les équations (3.27) et (3.28) :

$$\begin{aligned}
E_{2\omega}^X(e) &= \int_0^e dE_{2\omega}^X(e, z) \\
&\propto d_{11} \exp\left[-i\frac{4\pi}{\lambda}n_{2\omega}^o e\right] \\
&\times \left\{ a \left[E_{\omega}^X(0) - iE_{\omega}^Y(0)\right]^2 + b \left[E_{\omega}^X(0) + iE_{\omega}^Y(0)\right]^2 \right\} \quad (3.29)
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
E_{2\omega}^Y(e) &= \int_0^e dE_{2\omega}^Y(e, z) \\
&\propto -i d_{11} \exp\left[-i\frac{4\pi}{\lambda}n_{2\omega}^o e\right] \\
&\times \left\{ a \left[E_{\omega}^X(0) - iE_{\omega}^Y(0)\right]^2 - b \left[E_{\omega}^X(0) + iE_{\omega}^Y(0)\right]^2 \right\} \quad (3.30)
\end{aligned}$$

où a et b sont deux paramètres dépendants du quartz :

$$\begin{aligned}
a &= \exp(iA_1) \frac{1}{B + A_2} \exp\left[i(B + A_2) \frac{e}{2}\right] \sin\left[(B + A_2) \frac{e}{2}\right] \\
b &= \exp(-iA_1) \frac{1}{B - A_2} \exp\left[i(B - A_2) \frac{e}{2}\right] \sin\left[(B - A_2) \frac{e}{2}\right] \quad (3.31)
\end{aligned}$$

avec $A_1 = 3\theta - \rho_{2\omega}e$, $A_2 = \rho_{2\omega} + 2\rho_{\omega}$ et $B = -\frac{4\pi}{\lambda}(n_{\omega}^o - n_{2\omega}^o)$.

En composant $E_{2\omega}^X(e)$ et $E_{2\omega}^Y(e)$ sous forme de polarisations circulaires droite et gauche, nous obtenons les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^X(e) + iE_{2\omega}^Y(e) &\propto d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] 2a \left[E_{\omega}^X(0) - iE_{\omega}^Y(0) \right]^2 \\ E_{2\omega}^X(e) - iE_{2\omega}^Y(e) &\propto d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] 2b \left[E_{\omega}^X(0) + iE_{\omega}^Y(0) \right]^2 \end{aligned} \quad (3.32)$$

Nous constatons donc qu'une onde incidente de polarisation circulaire droite génère une onde de seconde harmonique de polarisation circulaire gauche et vice-versa [73].

L'intensité de l'onde de seconde harmonique émise par la lame dépend des caractéristiques optiques du quartz (pouvoirs rotatoires ρ et indices ordinaires n^o aux fréquences ω et 2ω) et des caractéristiques géométriques de la lame (son épaisseur e). Nous allons maintenant préciser ces diverses caractéristiques.

3.3.4 Caractéristiques optiques du quartz et épaisseur de la lame

3.3.4.1 Pouvoir rotatoire du quartz

Le pouvoir rotatoire du quartz- α évolue en fonction de la longueur d'onde du rayonnement considéré. De nombreuses mesures ont été effectuées [74, 75] pour des longueurs d'onde allant de 150 nm à $3,2 \mu\text{m}$, mesures sur lesquelles se sont appuyés de nombreux auteurs [76, 77] pour proposer une équation de dispersion du pouvoir rotatoire de ce matériau. Katzin et Burer [78, 79] ont énoncé une équation de dispersion donnant le degré de rotation par mm du quartz- α dans le domaine 230 nm - $3,5 \mu\text{m}$:

$$\rho(\lambda) = \frac{127,02476}{\lambda^2 - 0,0979^2} - \frac{119,77145}{\lambda^2 - 0,0958^2} - 0,1879 \quad (3.33)$$

avec λ , la longueur d'onde, exprimée en μm .

3.3.4.2 Indice de réfraction du quartz

Afin de déterminer la valeur de l'indice ordinaire du quartz, nous nous sommes appuyé sur les travaux réalisés par Ghosh [80] proposant une équation de dispersion des indices ordinaires et extraordinaires en fonction de la longueur d'onde telle que :

$$n^{o,e} = \sqrt{A_{o,e} + \frac{B_{o,e}\lambda^2}{\lambda^2 - C_{o,e}} + \frac{D_{o,e}\lambda^2}{\lambda^2 - F_{o,e}}} \quad (3.34)$$

où $A_{o,e}$, $B_{o,e}$, $C_{o,e}$, $D_{o,e}$, $F_{o,e}$ sont les coefficients de dispersion ; $C_{o,e}$ et $F_{o,e}$ sont respectivement les carrés des longueurs d'onde effectives d'absorption dans l'ultra-violet et l'infrarouge, et λ est la longueur d'onde exprimée en μm . Les valeurs de ces coefficients pour l'indice ordinaire du quartz sont présentées Table 3.1.

TAB. 3.1 – Coefficients de dispersion pour l'indice ordinaire du quartz à la température ambiante déterminés par Ghosh [80] ($\lambda = 0,2 - 2 \mu m$).

A_o	B_o	$C_o (10^{-2})$	D_o	F_o	$\sigma (10^{-5})$
1,28604141	1,07044083	1,00585997	1,10202242	100	3,44

3.3.4.3 Épaisseur de la lame de quartz

Il s'agit de choisir l'épaisseur de la lame de quartz de manière à obtenir un signal de seconde harmonique le plus intense possible. Pour ce faire, nous nous intéressons ici aux termes $|a|^2$ et $|b|^2$:

$$\begin{aligned} |a|^2 &= \left(\frac{1}{B + A_2} \right)^2 \sin^2 \left[(B + A_2) \frac{e}{2} \right] \\ |b|^2 &= \left(\frac{1}{B - A_2} \right)^2 \sin^2 \left[(B - A_2) \frac{e}{2} \right] \end{aligned} \quad (3.35)$$

Comme le pouvoir rotatoire ρ_ω ($\rho_{2\omega}$) et l'indice de réfraction n_ω^o ($n_{2\omega}^o$) dépendent de la longueur d'onde, les coefficients A_2 et B , tout comme $|a|^2$ et $|b|^2$, sont fonction de λ .

A une longueur d'onde donnée, l'amplitude de ces termes est celle de l'amplitude du carré du sinus. La figure 3.12 présente l'évolution de $|a|^2$ et $|b|^2$ en fonction de l'épaisseur, pour deux valeurs de la longueur d'onde $1064 nm$ et $1265 nm$.

L'analyse de ces courbes nous a conduit à choisir *a priori* une épaisseur $e = 1,104 mm$ pour la lame de quartz, ce qui correspond à des valeurs de $|a|^2$ et $|b|^2$ conjointement maximum ($|a|^2 = |b|^2$) pour $\lambda = 1064 nm$ comme pour $\lambda = 1265 nm$. De plus, à une valeur d'épaisseur de lame donnée correspondent plusieurs domaines de longueur d'onde pour lesquels la lame émet un signal de seconde harmonique de manière efficace comme l'illustre la figure 3.13 pour $e = 1,104 mm$ et λ compris entre 1000 et $1500 nm$.

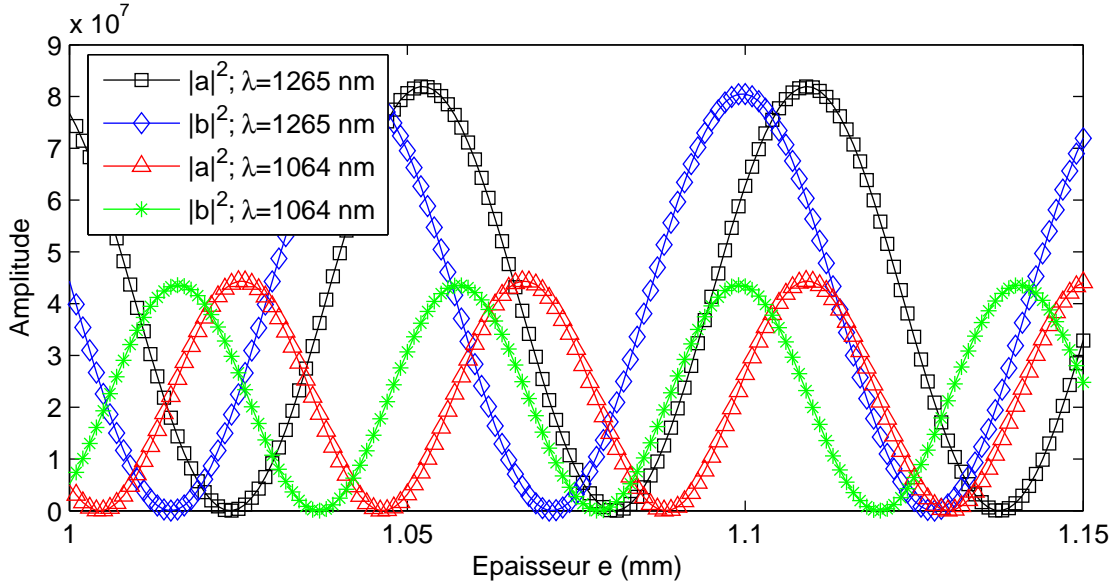


FIG. 3.12 – Évolution des termes $|a|^2$ et $|b|^2$ en fonction de l'épaisseur de la lame à $\lambda = 1064\text{ nm}$ et $\lambda = 1265\text{ nm}$.

Cependant, si nous souhaitons étalonner le montage aux longueurs d'onde pour lesquelles nous obtenons un minimum d'amplitude pour $e = 1,104\text{ mm}$, une autre lame de quartz correspondant à un autre choix d'épaisseur s'avérera nécessaire.

Moyennant ces considérations, la lame étalon choisie est un disque de quartz $\varnothing 25\text{ mm}$, d'épaisseur $e = 1,104\text{ mm}$ avec une tolérance sur l'épaisseur de $\pm 0,2\text{ }\mu\text{m}$, réalisé par l'entreprise FICHOU.

3.3.5 Montage

La figure 3.14 présente le montage expérimental utilisé. Le faisceau incident, dont la puissance est contrôlée par l'ensemble polariseur P3, lame demi onde L3 et polariseur vertical P1 traverse la première lame quart d'onde L1 et un filtre F1 passe-haut de fréquence de coupure 800 nm . Celui-ci bloque toute onde de seconde harmonique générée dans les éléments optiques situés en amont et permet d'isoler la partie codage de polarisation du reste du montage. Le faisceau fondamental est alors réduit par un couple de lentilles convergente-divergente, l1 (distance focale 20 cm) et l2 (distance focale -15 cm). Le faisceau lumineux traverse alors la lame de quartz référence et un filtre, F2, passe-bande de 300 à 700 nm bloque le fondamental et laisse passer le signal de seconde harmonique généré dans la lame de quartz. Celui-ci est ensuite analysé par la seconde lame quart d'onde L2 et le polariseur tournant P2. Le signal est finalement

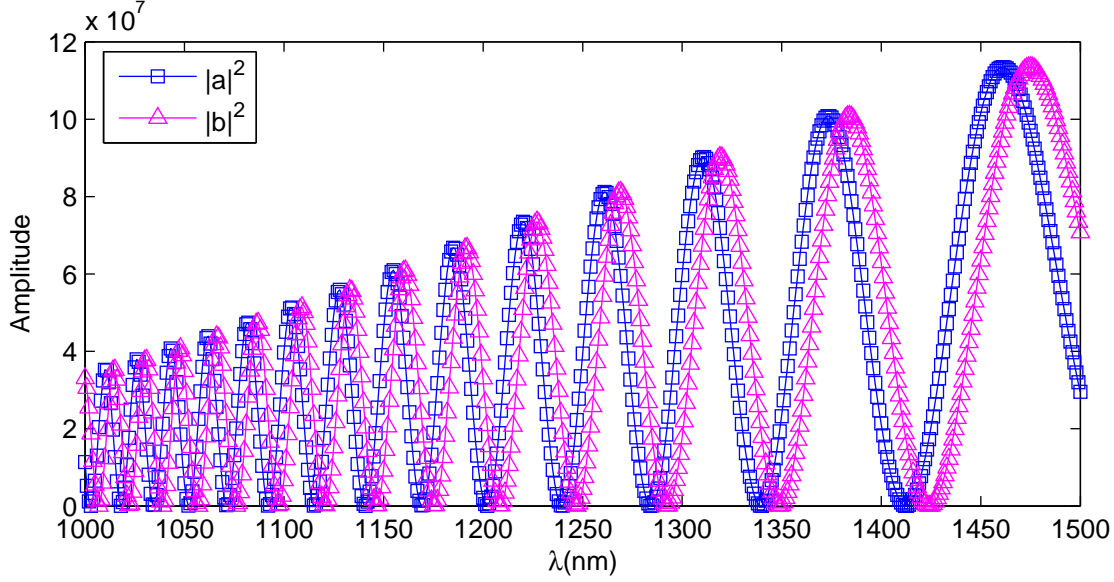


FIG. 3.13 – Évolution des termes $|a|^2$ et $|b|^2$ pour une épaisseur de lame $e = 1,104\text{ mm}$ en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

collecté par un photomultiplicateur PM associé à un filtre interférentiel F3 centré sur la longueur d'onde de seconde harmonique (largeur spectrale 2 nm à 532 nm et 12 nm à $632,5\text{ nm}$). Une partie du faisceau laser incident, réfléchié par une lame séparatrice BS, est détectée par une photodiode D, l'intensité détectée est mise au carré et utilisée comme signal de référence.

La calibration envisagée est basée sur la détermination des paramètres a et b , qui sont entre autres fonction de l'épaisseur réelle de la lame de quartz. Il nous faut donc mesurer précisément a et b .

3.3.6 Détermination expérimentale des paramètres a et b

3.3.6.1 Principe

Les paramètres a et b caractérisent complètement la lame mais apparaissent dans le modèle utilisé pour la calibration comme des combinaisons linéaires $|a|^2 + |b|^2$, $|a|^2 - |b|^2$, $(ab^* + a^*b)$ et $(ab^* - a^*b)$. Comme ces quantités dépendent de l'orientation angulaire θ de la lame de quartz, nous procédons donc à une mesure du signal de seconde harmonique généré par la lame de quartz à une valeur de θ donnée. Pour ce faire, nous enlevons les lames de phase L1 et L2 du montage, la lame de quartz référence étant alors placée entre 2 polariseurs, le polariseur d'entrée linéaire vertical P1 et le polariseur linéaire de

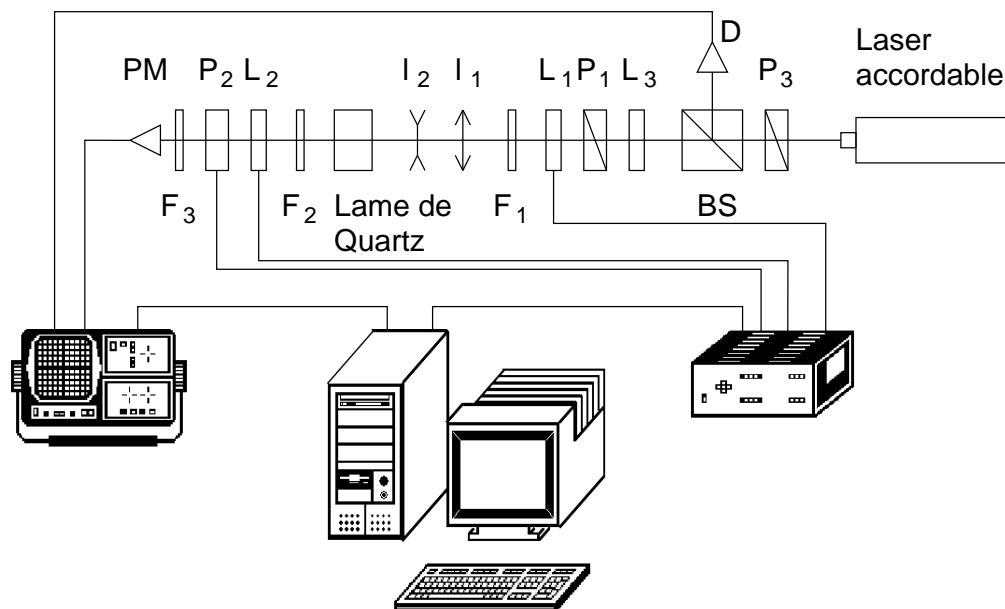


FIG. 3.14 – Montage expérimental de calibration. P_1 et P_3 : polariseurs de Glan-Taylor linéaires ; P_2 : polariseur argentique linéaire ; L_1 et L_2 : lames quart d'onde quasi achromatiques ; L_3 : lame demi onde quasi achromatique ; BS : cube séparateur ; l_1 : lentille convergente ; l_2 : lentille divergente ; F_1 , F_2 et F_3 : filtres ; D : photodiode ; PM : photomultiplicateur.

sortie P2, en rotation d'angle α_p . Dans ce cas, la polarisation de l'onde incidente est linéaire verticale :

$$\begin{bmatrix} E_\omega^X(0) \\ E_\omega^Y(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ E_\omega^Y \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

Donc les équations (3.29) et (3.30) deviennent :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^X(e) &\propto -d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] (a+b) E_\omega^{Y2} \\ E_{2\omega}^Y(e) &\propto -i d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] (b-a) E_\omega^{Y2} \end{aligned} \quad (3.37)$$

L'intensité détectée est modulée par la rotation du polariseur suivant une expression identique à celle déjà obtenue pour l'étalonnage individuel des lames (Eq. 3.6) :

$$\begin{aligned} I &= \mathbf{E}_{Detect}^\dagger \mathbf{E}_{Detect} \\ &= A_0 + A_{2\alpha_p} \cos 2\alpha_p + B_{2\alpha_p} \sin 2\alpha_p \\ &= \frac{1}{2} \{ [|E_{2\omega}^X(e)|^2 + |E_{2\omega}^Y(e)|^2] + [|E_{2\omega}^X(e)|^2 - |E_{2\omega}^Y(e)|^2] \cos 2\alpha_p \\ &\quad + \sin 2\alpha_p [E_{2\omega}^X(e) E_{2\omega}^{Y*}(e) + E_{2\omega}^{X*}(e) E_{2\omega}^Y(e)] \} \end{aligned} \quad (3.38)$$

La rotation du polariseur permet donc de discriminer dans l'expression de l'intensité détectée la composante continue des composantes harmoniques en $2\alpha_p$. Ces composantes sont dans le cas présent [Eq. (3.37)] :

$$\begin{aligned} A_0 &= (|a|^2 + |b|^2) d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4 \\ A_{2\alpha_p} &= (ab^* + a^*b) d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4 \\ B_{2\alpha_p} &= -i(ab^* - a^*b) d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4 \end{aligned} \quad (3.39)$$

Ainsi, trois des quatre combinaisons linéaires relatives aux paramètres a et b peuvent être extraites du signal mesuré par le biais des termes A_0 , $A_{2\alpha_p}$ et $B_{2\alpha_p}$. La dernière combinaison, $|a|^2 - |b|^2$, peut quant à elle être calculée à partir de ces termes mesurés. Elle doit cependant tendre vers zéro compte tenu de notre choix d'épaisseur de la lame de quartz, i.e. $e = 1,104 \text{ mm}$.

Une analyse matricielle similaire à celle effectuée dans la procédure de calibration

individuelle des lames nous a permis d'obtenir, par étude du conditionnement de la matrice de passage, le pas optimal de rotation du polariseur de sortie. Nous avons considéré l'expression :

$$[I(\alpha_p)] = [A(\alpha_p)] [A_0, A_{2\alpha_p}, B_{2\alpha_p}]^T \quad (3.40)$$

et

$$[A_0, A_{2\alpha_p}, B_{2\alpha_p}]^T = [A_p(\alpha_p)]^{-1} [I(\alpha_p)] \quad (3.41)$$

où $[A_p(\alpha_p)]^{-1} = ([A]^T [A])^{-1} [A]^T$.

La figure 3.15 présente l'évolution du nombre de conditionnement de la matrice $[A]$ pour un choix *a priori* de 72 positions du polariseur P2.

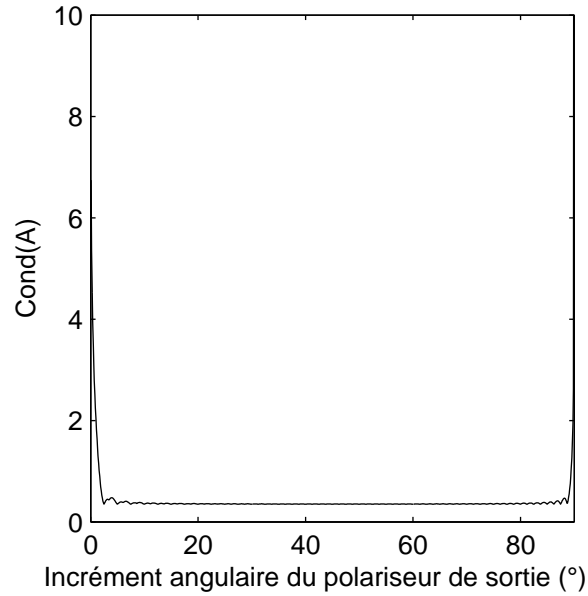


FIG. 3.15 – Évolution du nombre de conditionnement de la matrice $[A]$ pour 72 positions du polariseur de sortie.

Il apparaît à nouveau une large gamme de choix possibles de la valeur de l'incrément ; nous avons choisi un incrément de 5° , d'une part pour une raison de rapidité de mesure, d'autre part car cette valeur d'incrément permet de réaliser une rotation complète du polariseur en 72 positions.

3.3.6.2 Mesures et résultats

Il faut déterminer les paramètres de la lame de quartz avec une précision suffisante pour pouvoir procéder à l'étalonnage ultérieur des lames de phase. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de répéter l'expérience 20 fois, et par la suite d'en extraire une valeur moyenne de chaque paramètre et un écart-type associé. Pour chaque expérience, le polariseur initialement horizontal est incrémenté au pas 5° pour obtenir 72 positions de polariseur correspondant à 72 intensités mesurées dont nous extrayons les trois paramètres désirés soit par analyse de Fourier, soit par inversion matricielle (cette dernière permettant par propagation du bruit de mesure d'obtenir l'incertitude sur les paramètres de la lame de quartz). Les intensités mesurées pour chaque position du polariseur correspondent à une moyenne sur 32 acquisitions d'un signal issu d'une moyenne glissante sur 64 tirs.

La figure 3.16 présente l'évolution des 3 composantes harmoniques A_0 , $A_{2\alpha_p}$ et $B_{2\alpha_p}$ extraites pour 20 expériences identiques réalisées à $\lambda = 1265 \text{ nm}$. Le tableau 3.2 résume les résultats obtenus pour deux positions angulaires de la lame de quartz.

Afin de vérifier la pertinence de la procédure d'étalonnage au moyen de notre lame de quartz, nous nous sommes attachés à vérifier la faisabilité de l'étalonnage de la lame de phase d'entrée seule.

3.3.7 Étalonnage de la lame de phase d'entrée seule

3.3.7.1 Principe de détermination des paramètres de la lame L1

La lame de phase L1 dont nous cherchons à déterminer les paramètres de déphasage δ_e et d'ellipticité ϵ_e est placée entre le polariseur d'entrée P1 et la lame de quartz. La lame de phase est en rotation d'angle α_e et le signal de seconde harmonique émergeant de la lame de quartz est analysé par rotation d'angle α_p du polariseur de sortie P2, comme précédemment.

Il nous faut développer l'expression de l'intensité détectée, qui dépend des angles de rotation de la lame de phase et du polariseur. Pour ce faire, considérons la matrice de Jones associée à un biréfringent elliptique (modèle retenu pour la lame quart d'onde d'entrée) incliné d'un angle α_e par rapport à l'horizontale :

$$J_e = \begin{pmatrix} A_e^* & -B_e^* \\ B_e & A_e \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

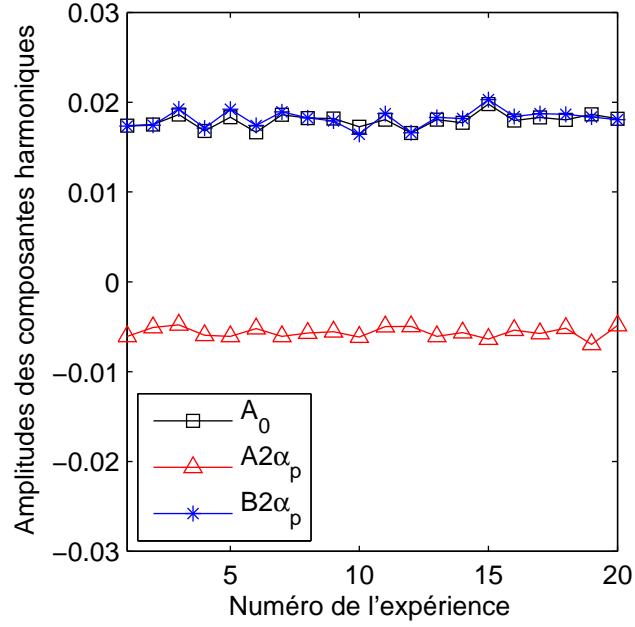


FIG. 3.16 – Composantes harmoniques de l'intensité dues à la rotation du polariseur pour une position angulaire θ_1 donnée de la lame de quartz.

TAB. 3.2 – Valeur moyenne et écart type des paramètres A_0 , $A_{2\alpha_p}$ et $B_{2\alpha_p}$ du quartz issus de 20 mesures identiques (10^{-2} u.a.) pour deux positions angulaires de la lame de quartz ($\lambda = 1265 \text{ nm}$).

θ	A_0	σ_{A_0}	$A_{2\alpha_p}$	$\sigma_{A_{2\alpha_p}}$	$B_{2\alpha_p}$	$\sigma_{B_{2\alpha_p}}$
θ_1	1,79	0,02	-0,56	0,01	1,81	0,02
$\theta_2 = \theta_1 + 10^\circ$	1,32	0,03	-1,35	0,03	0,31	0,01

avec

$$\begin{aligned} A_e &= \cos \frac{\delta_e}{2} + i \sin \frac{\delta_e}{2} \cos 2\epsilon_e \cos 2\alpha_e \\ B_e &= \sin \frac{\delta_e}{2} (\sin 2\epsilon_e - i \cos 2\epsilon_e \sin 2\alpha_e) \end{aligned} \quad (3.43)$$

La polarisation de l'onde incidente à la lame de quartz est donc telle que :

$$\begin{bmatrix} E_\omega^X(0) \\ E_\omega^Y(0) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} A_e^* & -B_e^* \\ B_e & A_e \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ E_\omega^Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -B_e^* E_\omega^Y \\ A_e E_\omega^Y \end{bmatrix} \quad (3.44)$$

Donc les équations (3.29) et (3.30) deviennent :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^X(e) &\propto d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] \left[a (B_e^* + iA_e)^2 + b (B_e^* - iA_e)^2 \right] E_\omega^{Y2} \\ E_{2\omega}^Y(e) &\propto -i d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] \left[a (B_e^* + iA_e)^2 - b (B_e^* - iA_e)^2 \right] E_\omega^{Y2} \end{aligned} \quad (3.45)$$

et leur substitution dans l'équation (3.38) donne l'expression de l'intensité détectée comme une fonction trigonométrique des variables (α_e, α_p) , des paramètres du quartz (a, b) et des paramètres recherchés de la lame (δ_e, ϵ_e) :

$$\begin{aligned} I(\alpha_e, \alpha_p, \delta_e, \epsilon_e, a, b) &= A_0^e + A_{2\alpha_p}^e \cos 2\alpha_p + B_{2\alpha_p}^e \sin 2\alpha_p \\ &= \left[\sum_{n=0,2,4} \mathcal{F}_{0,n}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) \cos(n\alpha_e) + \mathcal{F}_{1,n}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) \sin(n\alpha_e) \right] \\ &\quad + \left[\sum_{n=0,4,8} \mathcal{F}_{2,n}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) \cos(n\alpha_e) + \mathcal{F}_{3,n}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) \sin(n\alpha_e) \right] \\ &\quad \times \cos(2\alpha_p) \\ &\quad + \left[\sum_{n=0,4,8} \mathcal{F}_{4,n}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) \cos(n\alpha_e) + \mathcal{F}_{5,n}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) \sin(n\alpha_e) \right] \\ &\quad \times \sin(2\alpha_p) \end{aligned} \quad (3.46)$$

où les 15 fonctions $\mathcal{F}_{k,n}(\delta_e, \epsilon_e, a, b)$ sont développées en Annexe E. Elles contiennent les paramètres de lame recherchés. Il faut donc extraire du signal les valeurs correspondant

à ces fonctions \mathcal{F} , ce qui peut être fait par analyse de Fourier ou par inversion matricielle. Ainsi, l'équation (3.46) peut être exprimée comme :

$$[I(\alpha_e, \alpha_p, \delta_e, \epsilon_e, a, b)] = [M(\alpha_e, \alpha_p)] [\mathcal{F}(\delta_e, \epsilon_e, a, b)] \quad (3.47)$$

En inversant ce système pour le cas sur-déterminé ($N > 15$), dans lequel nous nous plaçons afin de réduire les effets du bruit de mesure sur les paramètres de lame :

$$[\mathcal{F}(\delta_e, \epsilon_e, a, b)] = [M_p(\alpha_e, \alpha_p)^{-1}] [I(\alpha_e, \alpha_p, \delta_e, \epsilon_e, a, b)] \quad (3.48)$$

avec $[M_p^{-1}] = ([M]^T [M])^{-1} [M]^T$, la matrice pseudo-inverse de la matrice de passage $[M]$.

Afin d'estimer les paramètres (δ_e, ϵ_e) de la lame, nous effectuons ensuite une minimisation du "khi-deux" vis-à-vis de ces paramètres :

$$\chi_{\delta_e, \epsilon_e}^2 = \sum_{l=1}^{15} \left[\frac{\mathcal{F}_l^{mes} - \mathcal{F}_l(\delta_e, \epsilon_e, a, b)}{\sigma^{stat}(\mathcal{F}_l^{mes})} \right]^2 \quad (3.49)$$

où nous avons procédé à un changement d'indication des fonctions \mathcal{F} [la table 3.3 donne la correspondance entre le nouvel indice l et les anciens indices (k, n)]. Les écarts-type sur les \mathcal{F}_l^{mes} , i.e. $\sigma^{stat}(\mathcal{F}_l^{mes})$, sont les racines carrées des éléments diagonaux de la matrice de covariance $[Cov^{stat}(\mathcal{F})]$. Cette matrice s'obtient par propagation matricielle du bruit sur les N intensités mesurées [55] :

$$[Cov^{stat}(\mathcal{F})] = [M_p^{-1}] [Cov^{stat}(I)] [M_p^{-1}]^T \quad (3.50)$$

Les bruits dont sont entachés les N intensités mesurées sont non-corrélés car les mesures sont séquentielles et donc indépendantes. La matrice $[Cov^{stat}(I)]$ est donc diagonale de dimensions $N \times N$.

Une fois l'ajustement réalisé et une fois déterminé les paramètres de la lame, il nous faut estimer l'incertitude associée à chaque paramètre. La procédure utilisée est décrite dans le paragraphe suivant.

TAB. 3.3 – Table de correspondance entre les indices l et (k, n) relatifs à l'étalonnage de la lame quart d'onde d'entrée.

1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(k, n)	0,0	0,2	1,2	0,4	1,4	2,0	2,4	3,4	2,8	3,8	4,0	4,4	5,4	4,8	5,8

3.3.7.2 Estimation de l'incertitude sur les paramètres de la lame

La procédure est similaire à celle déjà employée pour la calibration individuelle des lames et décrite dans le paragraphe 3.2.2. L'erreur totale de mesure est ainsi estimée en comparant les intensités mesurées, I_k^{mes} , aux intensités recalculées, I_k^{calc} , obtenues en injectant dans l'équation (3.46) le couple de paramètre (δ_e, ϵ_e) estimé par minimisation du "khi-deux" [Eq. (3.49)] :

$$\sigma^{tot}(I_k) = |I_k^{mes} - I_k^{calc}| \quad (3.51)$$

où $k = 1 \dots N$, N étant le nombre total de mesures.

Nous formons ensuite la matrice de covariance $[Cov^{tot}(I)]$ dont les éléments diagonaux sont les $\sigma^{tot}(I_k)^2$ et qui tient compte de l'erreur totale de mesure sur les N intensités. La matrice de covariance totale sur les \mathcal{F}_l^{mes} , $[Cov^{tot}(\mathcal{F})]$, s'obtient en substituant $[Cov^{stat}(I)]$ par $[Cov^{tot}(I)]$ dans l'équation (3.50) :

$$[Cov^{tot}(\mathcal{F})] = [M_p^{-1}] [Cov^{tot}(I)] [M_p^{-1}]^T \quad (3.52)$$

Les fonctions \mathcal{F} étant non linéaires, nous pouvons les linéariser en effectuant un développement en série de Taylor au premier ordre autour des valeurs (δ_e, ϵ_e) . Ainsi la matrice de covariance $[Cov(\delta_e, \epsilon_e)]$ est :

$$[Cov(\delta_e, \epsilon_e)] = \left([F]^T [F] \right)^{-1} [F]^T [Cov^{tot}(\mathcal{F})] [F] \left([F]^T [F] \right)^{-1} \quad (3.53)$$

où $[F(\delta_e, \epsilon_e)]$ est le Jacobien défini comme [50] :

$$[F(\delta_e, \epsilon_e)] = \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \delta_e} & \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \epsilon_e} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial \mathcal{F}_{15}}{\partial \delta_e} & \frac{\partial \mathcal{F}_{15}}{\partial \epsilon_e} \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

Nous estimons donc par cette procédure l'erreur totale dont sont entachés les paramètres des lames. Les écarts-type, σ_{δ_e} et σ_{ϵ_e} , sont les racines carrées des éléments diagonaux de $[Cov(\delta_e, \epsilon_e)]$.

3.3.7.3 Choix des incréments angulaires et optimisation

Il s'agit dans un premier temps de procéder à un choix judicieux des positions angulaires de la lame et du polariseur afin d'obtenir une matrice $[M]$ non singulière. La procédure est similaire à celle utilisée dans le chapitre 2, les éléments en rotation étant incrémentés à pas constant, les polariseurs P1 et P2 étant initialement croisés et la lame L1 ayant un de ses axes neutres initialement aligné avec P1. Pour un choix *a priori* de 72 positions du polariseur P2 et de 24 positions de la lame L1, nous avons calculé une nappe de conditionnement présentée sur la figure 3.17. Le minimum de conditionnement est obtenu pour des incréments respectifs de la lame et du polariseur de $7,5^\circ$ et 5° .

Les paramètres de la lame sont estimés en minimisant la fonction χ^2 [Eq. (3.49)] et la justesse de cette estimation peut être estimée en calculant la probabilité associée à la valeur obtenue de χ^2 pour un nombre donné de degrés de libertés [81] :

$$Q(\chi^2|\nu) = Q\left(\frac{\nu}{2}, \frac{\chi^2}{2}\right) = \frac{\Gamma(\frac{\nu}{2}, \frac{\chi^2}{2})}{\Gamma(\frac{\nu}{2})}. \quad (3.55)$$

où Γ est la fonction gamma de Euler et ν le nombre de degrés de liberté. Q donne ainsi une mesure quantitative de la justesse de l'ajustement au sens des moindres carré effectué en minimisant le χ^2 .

Nous avons obtenu de meilleures valeurs de Q en nous limitant à l'utilisation des dix dernières fonctions \mathcal{F} [équations correspondant aux facteurs de $\cos(2\alpha_p)$ et de $\sin(2\alpha_p)$ dans l'équation (3.46)] au lieu de l'ensemble complet des quinze fonctions disponibles. Ainsi un système réduit de dix équations est suffisant pour déterminer les paramètres désirés de la lame. Ces équations dépendent des facteurs $(ab^* + a^*b)$ et $(ab^* - a^*b)$ qui sont directement accessibles à la mesure via les termes $A_{2\alpha_p}$ et $B_{2\alpha_p}$ (cf. paragraphe 3.3.6). Parmi les cinq équations rejetées dans l'analyse, deux dépendent par ailleurs du terme $|a|^2 - |b|^2$ qui doit tendre vers zéro pour le choix d'épaisseur de lame de quartz

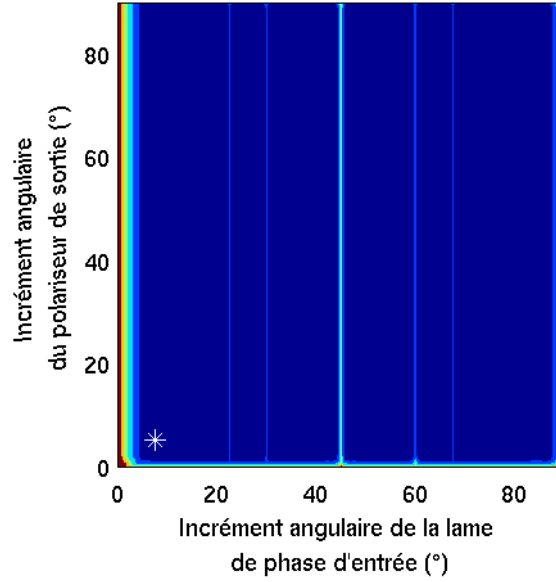


FIG. 3.17 – Nappe de conditionnement de la matrice $[M]$ pour 24 positions de la lame d'entrée et 72 positions du polariseur de sortie. Le minimum (*) correspond à des incréments respectifs de la lame et du polariseur de $7,5^\circ$ et 5° .

effectué dans cette étude.

3.3.7.4 Résultats expérimentaux

Les résultats de l'étalonnage de la lame d'entrée, obtenus pour deux positions angulaires de la lame de quartz, sont résumés dans le tableau 3.4. Les valeurs du déphasage sont en adéquation compte tenu des erreurs associées ; en ce qui concerne l'ellipticité, l'écart entre les deux mesures est de l'ordre de trois fois la valeur de l'écart type, ce qui semble indiquer une erreur systématique résiduelle non prise en compte. Il faut noter que ces valeurs de δ_e et ϵ_e sont conformes à celles obtenues précédemment par la procédure d'étalonnage individuel des lames.

Afin d'illustrer la justesse de l'ajustement au sens des moindres carrés réalisé dans la procédure d'étalonnage de la lame, nous avons tracé les variations des valeurs expérimentales de $A_{2\alpha_p}^e$ et $B_{2\alpha_p}^e$ en fonction de la position angulaire du polariseur de sortie, valeurs expérimentales que nous avons comparées aux valeurs théoriques recalculées. Ces valeurs théoriques recalculées ont été obtenues en utilisant les expressions de $A_{2\alpha_p}^e$ et $B_{2\alpha_p}^e$ issues de l'équation (3.46) et les paramètres δ_e et ϵ_e issus de l'étalonnage de

la lame (Fig 3.18 pour $\theta = \theta_1$). Nous constatons une bonne correspondance entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques, les écarts hors barre d'erreur traduisant une erreur systématique résiduelle non prise en compte par le $\sigma^{tot}(I)$.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons la procédure d'étalonnage de la lame de sortie. Cette lame est étalonnée en présence de la lame d'entrée de façon à se rapprocher le plus possible de la configuration expérimentale finale du polarimètre.

3.3.8 Étalonnage de la lame de phase de sortie seule en présence de la lame d'entrée

3.3.8.1 Principe de détermination des paramètres de la lame

L'onde lumineuse incidente, polarisée verticalement, induit après passage dans la lame d'entrée d'inclinaison α_e puis dans la lame de quartz, une onde de seconde harmonique dont l'expression est [Eq. (3.45)] :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^X(e) &\propto d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] \left[a (B_e^* + iA_e)^2 + b (B_e^* - iA_e)^2 \right] E_\omega^{Y^2} \\ E_{2\omega}^Y(e) &\propto -i d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] \left[a (B_e^* + iA_e)^2 - b (B_e^* - iA_e)^2 \right] E_\omega^{Y^2} \end{aligned}$$

En posant :

$$\begin{aligned} a_e &= -a (B_e^* + iA_e)^2 \\ b_e &= -b (B_e^* - iA_e)^2 \end{aligned} \quad (3.56)$$

nous obtenons une expression similaire à l'équation (3.37) :

$$\begin{aligned} E_{2\omega}^X(e) &\propto -d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] (a_e + b_e) E_\omega^{Y^2} \\ E_{2\omega}^Y(e) &\propto -i d_{11} \exp \left[-i \frac{4\pi}{\lambda} n_{2\omega}^o e \right] (b_e - a_e) E_\omega^{Y^2} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Les termes a_e et b_e contiennent la contribution de la lame de phase d'entrée, i.e. son déphasage δ_e , son ellipticité ϵ_e et son orientation angulaire α_e , ainsi que les paramètres (a, b) de la lame de quartz.

Cette polarisation de seconde harmonique est ensuite modulée par passage dans la

TAB. 3.4 – Déphasage, δ_e , et ellipticité, ϵ_e , de la lame d'entrée pour deux positions angulaires de la lame de quartz ($\lambda = 1265 \text{ nm}$).

θ	δ_e	σ_{δ_e}	ϵ_e	σ_{ϵ_e}
θ_1	$88,72^\circ$	$0,78^\circ$	$0,10^\circ$	$0,18^\circ$
$\theta_2 = \theta_1 + 10^\circ$	$89,28^\circ$	$0,62^\circ$	$0,54^\circ$	$0,15^\circ$

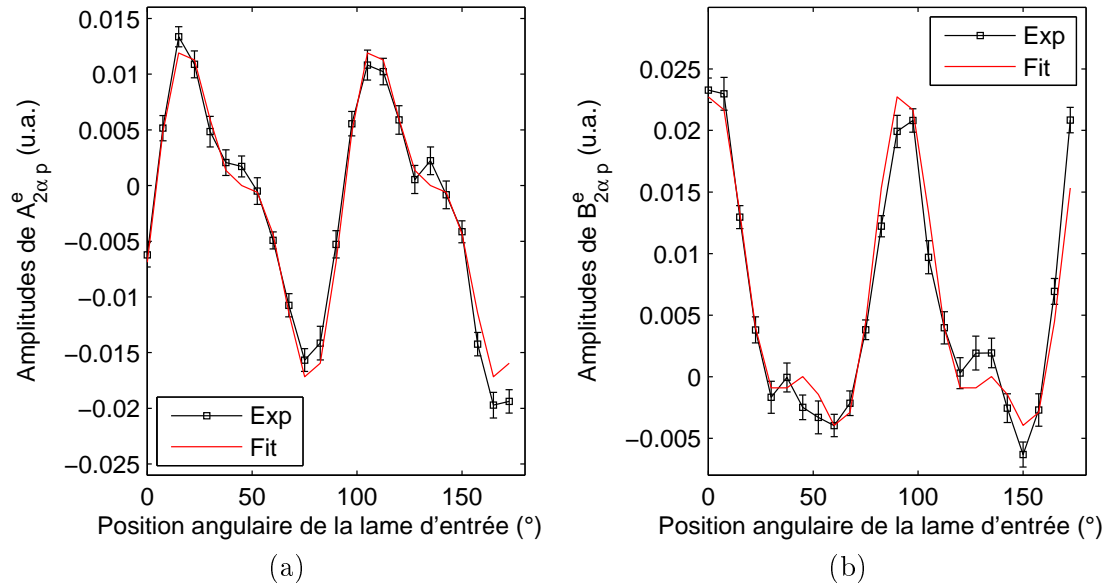


FIG. 3.18 – $(A_{2\alpha p}^e, B_{2\alpha p}^e)$ mesurés et calculés en utilisant les paramètres estimés de la lame d'entrée, $\delta_e = 88,72^\circ$ et $\epsilon_e = 0,10^\circ$ obtenus pour $\theta = \theta_1$ à $\lambda = 1265 \text{ nm}$.

lame de phase de sortie L2. Posons A_s et B_s , termes équivalents à A_e et B_e pour la seconde lame de phase [Eq. (3.43)] ; δ_s , ϵ_s et α_s en sont respectivement le déphasage, l'ellipticité et l'orientation angulaire.

A la sortie de la lame L2, nous avons :

$$\begin{bmatrix} E_{2\omega}^X \\ E_{2\omega}^Y \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} A_s^* & -B_s^* \\ B_s & A_s \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_{2\omega}^X(e) \\ E_{2\omega}^Y(e) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_s^* E_{2\omega}^X(e) - B_s^* E_{2\omega}^Y(e) \\ B_s E_{2\omega}^X(e) + A_s E_{2\omega}^Y(e) \end{bmatrix} \quad (3.58)$$

Comme précédemment, nous avons envisagé le cas le plus général où cette polarisation est analysée par rotation d'angle α_p du polariseur de sortie P2. La substitution de l'équation (3.58) dans l'équation (3.38) donne l'expression de l'intensité détectée comme une fonction trigonométrique des variables $(\alpha_e, \alpha_s, \alpha_p)$, des paramètres du quartz (a, b) et des paramètres des lames $(\delta_e, \epsilon_e, \delta_s, \epsilon_s)$:

$$\begin{aligned} I(\alpha_e, \alpha_s, \alpha_p, \delta_e, \epsilon_e, \delta_s, \epsilon_s, a, b) &= A_0^s + A_{2\alpha_p}^s \cos 2\alpha_p + B_{2\alpha_p}^s \sin 2\alpha_p \\ &= \mathcal{G}_0(a_e, b_e) \\ &\quad + \sum_{n=0,2,4} \left[\mathcal{G}_{1,n}(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) \cos(n\alpha_s) \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{G}_{2,n}(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) \sin(n\alpha_s) \right] \times \cos(2\alpha_p) \\ &\quad + \sum_{n=0,2,4} \left[\mathcal{G}_{3,n}(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) \cos(n\alpha_s) \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{G}_{4,n}(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) \sin(n\alpha_s) \right] \times \sin(2\alpha_p). \end{aligned} \quad (3.59)$$

où les 11 fonctions $\mathcal{G}_{k,n}(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e)$ sont développées en Annexe E.

L'analyse de l'expression de l'intensité détectée nous a alors permis d'établir une procédure d'étalonnage valide. Nous avons d'abord rejeté pour cause de complexité excessive toute procédure où les trois éléments, L1, L2 et P2, seraient en rotation. Nous avons alors envisagé une méthode permettant une calibration simultanée des deux lames de phase, à la manière de ce qui a été déjà réalisé en polarimétrie de Mueller [58]. Nous avons donc considéré le cas de deux lames L1 et L2 en rotation entre deux polariseurs croisés, P1 vertical et P2 horizontal ($\alpha_p = 0^\circ$). Des simulations numériques ont montré l'impossibilité de déterminer simultanément, par ajustement au sens des moindres carré,

les paramètres des deux lames dès lors que nous considérons une situation réelle de mesure à bruit non nul. Nous avons donc opté pour une procédure similaire à celle développée dans le paragraphe 3.3.7. La lame d'entrée, dont les caractéristiques sont déjà connues, est fixe et voit un de ses axes neutres aligné avec le polariseur d'entrée P1 ($\alpha_e = 0^\circ$) ; L2 et P2 sont en rotation d'angle respectifs α_s et α_p . Les fonctions $\mathcal{G}_{k,n}(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e)$ contiennent ainsi les paramètres recherchés de la lame de sortie. L'extraction de ces informations nécessite de connaître a_e et b_e et suit une procédure similaire à celle exposée dans le paragraphe dédié à l'étalonnage de la lame d'entrée. Nous retrouvons donc des équations similaires aux équations (3.47) à (3.50) en substituant les 15 fonctions $\mathcal{F}_{k,n}$ par les 11 fonctions $\mathcal{G}_{k,n}$. De même, l'estimation de l'incertitude sur les paramètres correspond aux équations (3.51) à (3.54) [la table de correspondance d'indice est donnée Table 3.5].

TAB. 3.5 – Table de correspondance entre les indices l et (k, n) relatifs à l'étalonnage de la lame quart d'onde de sortie.

1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(k, n)	1,0	1,2	2,2	1,4	2,4	3,0	3,2	4,2	3,4	4,4

Comme précédemment, L2 et P2 sont incrémentés respectivement 24 et 72 fois à pas constant. L'étude du conditionnement de la matrice $[M]$ nous a permis d'obtenir un minimum de conditionnement correspondant à des incréments respectifs de $7,5^\circ$ et 5° pour L2 et P2. Nous avons également réduit le nombre de fonctions \mathcal{G} nécessaires à la détermination des paramètres de la lame en rejetant tout d'abord $\mathcal{G}_0(a_e, b_e)$ qui est indépendante de la lame de sortie puis en maximisant la probabilité Q [Eq. (3.55)] ; le nombre d'équations passe ainsi de dix équations à six, ces dernières étant par ailleurs indépendantes de $|a|^2 - |b|^2$ (Annexe E).

3.3.8.2 Résultats expérimentaux

La première lame étant étalonnée, son axe neutre est aligné suivant la direction du polariseur d'entrée fixe P1 ($\alpha_e = 0$). Nous procédons tout d'abord à une mesure identique à celle déjà décrite dans le paragraphe 3.3.6 de manière à estimer les paramètres (a_e, b_e) du modèle. L'intensité modulée par la rotation du polariseur de sortie s'exprime

ici comme :

$$\begin{aligned}
I &= \mathbf{E}_{Detect}^\dagger \mathbf{E}_{Detect} \\
&= A'_0 + A'_{2\alpha_p} \cos 2\alpha_p + B'_{2\alpha_p} \sin 2\alpha_p \\
&= \frac{1}{2} \{ [|E_{2\omega}^X(e)|^2 + |E_{2\omega}^Y(e)|^2] + [|E_{2\omega}^X(e)|^2 - |E_{2\omega}^Y(e)|^2] \cos 2\alpha_p \\
&\quad + \sin 2\alpha_p [E_{2\omega}^X(e)E_{2\omega}^{Y*}(e) + E_{2\omega}^{X*}(e)E_{2\omega}^Y(e)] \} \tag{3.60}
\end{aligned}$$

où, en utilisant l'équation (3.57) :

$$\begin{aligned}
A'_0 &= (|a_e|^2 + |b_e|^2) d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4 \\
A'_{2\alpha_p} &= (a_e b_e^* + a_e^* b_e) d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4 \\
B'_{2\alpha_p} &= -i (a_e b_e^* - a_e^* b_e) d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4 \tag{3.61}
\end{aligned}$$

Les résultats de la mesure des paramètres A'_0 , $A'_{2\alpha_p}$ et $B'_{2\alpha_p}$ sont présentés dans le tableau 3.6.

TAB. 3.6 – Valeur moyenne et écart type des paramètres A'_0 , $A'_{2\alpha_p}$ et $B'_{2\alpha_p}$ du quartz en présence de la lame de phase d'entrée ($\alpha_e = 0^\circ$). 20 mesures identiques (10^{-2} u.a.) sont réalisées pour deux positions angulaires de la lame de quartz ($\lambda = 1265 \text{ nm}$).

θ	A'_0	$\sigma_{A'_0}$	$A'_{2\alpha_p}$	$\sigma_{A'_{2\alpha_p}}$	$B'_{2\alpha_p}$	$\sigma_{B'_{2\alpha_p}}$
θ_1	1,41	0,02	-0,36	0,01	1,48	0,02
$\theta_2 = \theta_1 + 10^\circ$	1,09	0,01	-1,14	0,01	0,32	0,01

Nous plaçons ensuite la seconde lame de phase entre la lame de quartz et le polariseur de sortie de manière à procéder à son étalonnage en présence de la lame d'entrée. Les résultats de cet étalonnage sont résumés dans le tableau 3.7.

Comme pour la lame d'entrée, les valeurs du déphasage, obtenues pour les deux orientations angulaires choisies de la lame de quartz, sont en adéquation compte tenu des erreurs associées ; tel n'est pas le cas pour l'ellipticité pour laquelle l'écart entre

TAB. 3.7 – Déphasage, δ_s , et ellipticité, ϵ_s , de la lame de sortie pour deux positions angulaires de la lame de quartz ($\lambda/2 = 632,5\text{ nm}$).

θ	δ_s	σ_{δ_s}	ϵ_s	σ_{ϵ_s}
θ_1	$86,28^\circ$	$0,48^\circ$	$-0,96^\circ$	$0,16^\circ$
$\theta_2 = \theta_1 + 10^\circ$	$86,95^\circ$	$0,49^\circ$	$-0,48^\circ$	$0,17^\circ$

les deux mesures est de l'ordre de trois fois la valeur de l'écart type, ce qui semble à nouveau indiquer une erreur systématique résiduelle non prise en compte. Ces valeurs sont cependant conformes à celles obtenues dans la procédure d'étalonnage individuel des lames.

La figure 3.19 illustre pour $\theta = \theta_1$ la justesse de l'ajustement au sens des moindres carrés réalisé dans la procédure d'étalonnage de la lame. Nous avons tracé les variations des valeurs expérimentales de $A_{2\alpha_p}^s$ et $B_{2\alpha_p}^s$ en fonction de la position angulaire du polariseur de sortie et nous les avons comparées aux valeurs théoriques recalculées. Ces valeurs théoriques recalculées ont été obtenues en utilisant les expressions de $A_{2\alpha_p}^s$ et $B_{2\alpha_p}^s$ issues de l'équation (3.59) et les paramètres δ_s et ϵ_s issus de l'étalonnage de la lame. Nous constatons une bonne correspondance entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques, les écarts hors barre d'erreur traduisant à nouveau une erreur systématique résiduelle non prise en compte par le $\sigma^{tot}(I)$.

3.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre deux procédures d'étalonnage des lames de phase composant notre montage.

Dans un premier temps, chaque lame a été étalonnée individuellement, avec une bonne précision sur le paramètre de déphasage notamment. Cependant, notre montage expérimental final comporte deux lames de phase et leur étalonnage individuel ne permet pas de rendre compte des défauts inhérents à la présence simultanée de ces éléments. De plus, cette méthode d'étalonnage individuel des lames requiert que l'expérimentateur dispose de deux sources laser qui doivent impérativement avoir des longueurs d'onde dont l'une est double de l'autre. Ces raisons nous ont amené à proposer une autre

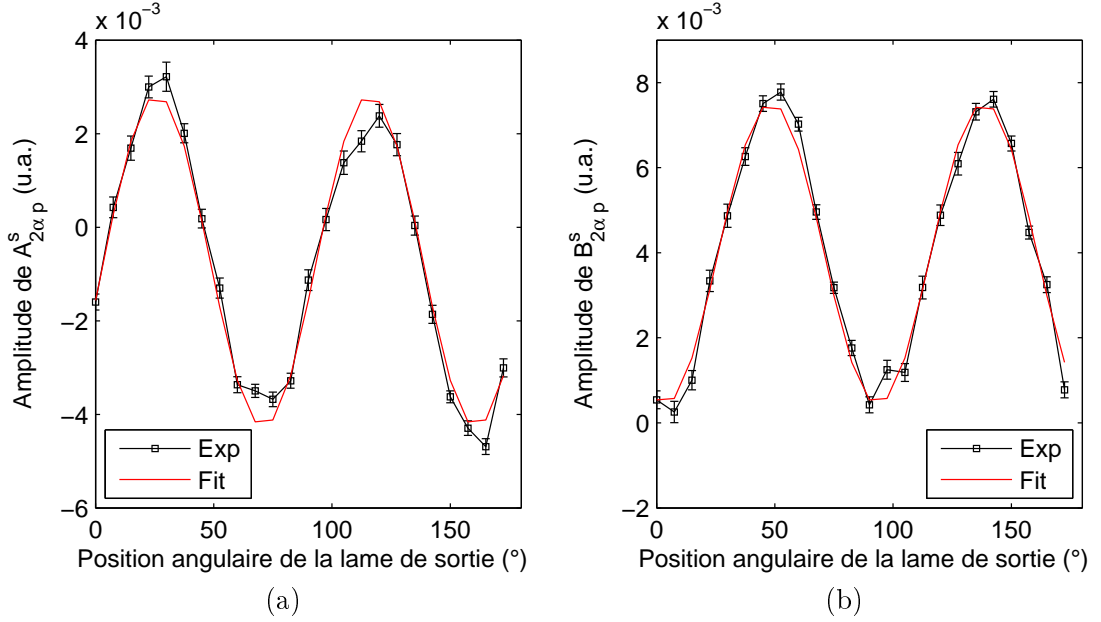


FIG. 3.19 – $(A_{2\alpha p}^s, B_{2\alpha p}^s)$ mesurés et calculés en utilisant les paramètres estimés de la lame de sortie, $\delta_s = 86,28^\circ$ et $\epsilon_s = -0,96^\circ$ obtenus pour $\theta = \theta_1$ à $\lambda/2 = 632,5 \text{ nm}$.

méthode d'étalonnage, basée sur le signal de seconde harmonique généré par une lame de quartz. Cette seconde procédure permet d'étalonner la première lame seule, puis la seconde lame en présence de la première. Nous tenons ainsi compte de la présence des deux lames simultanément dans notre montage final. Cette méthodologie permet, en outre, de n'utiliser qu'une seule source monochromatique ainsi qu'un seul type de détecteur.

Le dispositif expérimental ayant été étalonné, nous présentons les résultats expérimentaux dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

4.1 Introduction

Notre polarimètre hyper-Rayleigh est destiné à offrir un moyen d'analyse des propriétés optiques de molécules non-linéaires. La possibilité qui est offerte par cet appareil de mesure de choisir la longueur d'onde du faisceau incident permet donc d'envisager de travailler dans le cadre de mesures hors bande d'absorption (hypothèse de Kleinman) comme dans celui plus général de la diffusion hyper-Rayleigh où l'onde incidente et/ou la seconde harmonique se situent dans la bande d'absorption. Dans ce chapitre dédié à évaluer les performances en termes de mesures de notre polarimètre, nous avons donc effectué une première série de mesures hors bande d'absorption sur une molécule déjà bien étudiée dans la littérature, le Disperse Red One (DR1). Ces mesures ont été comparées à celles obtenues sur le même échantillon par une autre technique opératoire plus simple. Enfin, nous avons souhaité valider notre montage hors hypothèse de Kleinman en effectuant des mesures avec une émission de seconde harmonique située en bord de bande d'absorption sur une molécule également bien connue, le Cristal Violet (CV).

4.2 Expériences sur une molécule unidimensionnelle : le DR1

4.2.1 Présentation de la molécule

Le DR1 est un colorant industriel de couleur rouge utilisé dans l'industrie textile et ayant fait l'objet de beaucoup d'études de part les propriétés d'émission de seconde harmonique qu'il présente [82–84]. Il s'agit d'un exemple typique de molécule dite "push-pull" possédant un système conjugué transmetteur d'électrons séparant un groupe don-

neur d'un autre groupe accepteur d'électrons. Le DR1, de groupe de symétrie C_{2v} , existe dans deux conformations, l'une *cis* (Fig. 4.1.a), l'autre *trans* (Fig. 4.1.b). La figure 4.1.c présente les spectres d'absorption du DR1 dissout dans du chloroforme (maximum d'absorption à 482 nm) et dans de l'acétone (maximum d'absorption à 490 nm).

Nous utiliserons une longueur d'onde incidente située dans le proche infra-rouge et telle que la longueur d'onde de la seconde harmonique générée se situe hors bande d'absorption. Cette situation correspond à l'hypothèse de Kleinman et nous permet par ailleurs de nous prémunir *a priori* des phénomènes de fluorescence à deux photons [85–88]. Les mélanges, de concentration $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, ont été réalisés avec des molécules de DR1 fournies par la société Sigma-Aldrich dissoutes dans du solvant de qualité spectroscopique (échantillon 1 : DR1+chloroforme ; échantillon 2 : DR1+acétone) puis filtrés (filtre Millipore 0.5 μm) pour éliminer les éventuels agrégats et autres particules microscopiques indésirables.

4.2.2 Détermination des invariants rotationnels au moyen d'un montage simple

Hors bande d'absorption, l'hypothèse de Kleinman est valide [33], et l'intensité du signal diffusé en seconde harmonique ne dépend que de 2 invariants rotationnels, $\|\beta^{J=1}\|^2$ et $\|\beta^{J=3}\|^2$ (Eq. 1.53). Cette hypothèse permet donc d'envisager un montage plus simple que notre polarimètre hyper-Rayleigh et correspond au cadre d'études réalisées par de nombreux auteurs [19, 89, 90]. Nous souhaitons réaliser une telle expérience de référence afin de disposer de données expérimentales que nous pourrions comparer ultérieurement à celle obtenues avec notre montage polarimétrique complet. Il s'agit d'une expérience similaire à celle décrite par S. Brasselet dans sa thèse [34].

4.2.2.1 Principe

Il s'agit de créer une onde incidente de polarisation rectiligne d'orientation contrôlée puis de détecter l'onde diffusée en seconde harmonique suivant une direction perpendiculaire à la direction principale du montage. Le montage est constitué d'une source lumineuse, d'un polariseur linéaire vertical et d'une lame demi onde d'orientation ϕ permettant de générer des états de polarisation incidents rectilignes et d'orientation angulaire variable. L'absence de polariseur de sortie permet de détecter la totalité du signal de seconde harmonique modulé en ϕ (Fig. 4.2).

L'expression de l'intensité diffusée détectée suivant les directions X et Z en fonction des invariants sphériques s'obtient en utilisant l'équation (1.53) et en exprimant les

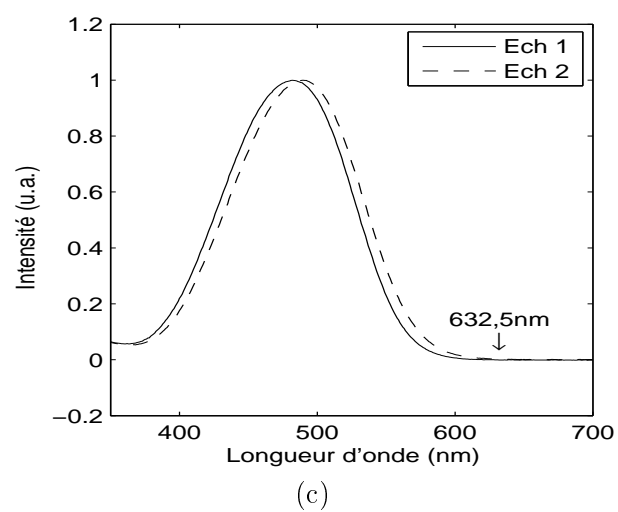
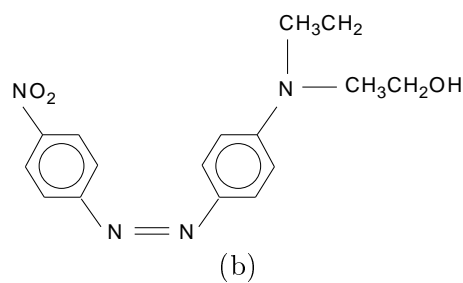
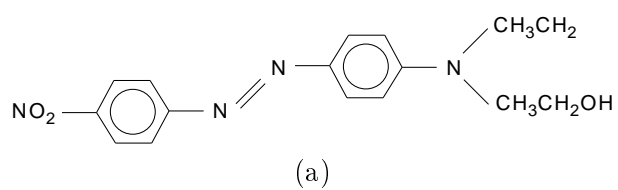


FIG. 4.1 – Structure de la molécule de DR1 en conformation *trans* (a) et *cis* (b) ainsi que les spectres d'absorption du DR1 dissout dans le chloroforme (Ech 1) et dans l'acétone (Ech 2) (c).

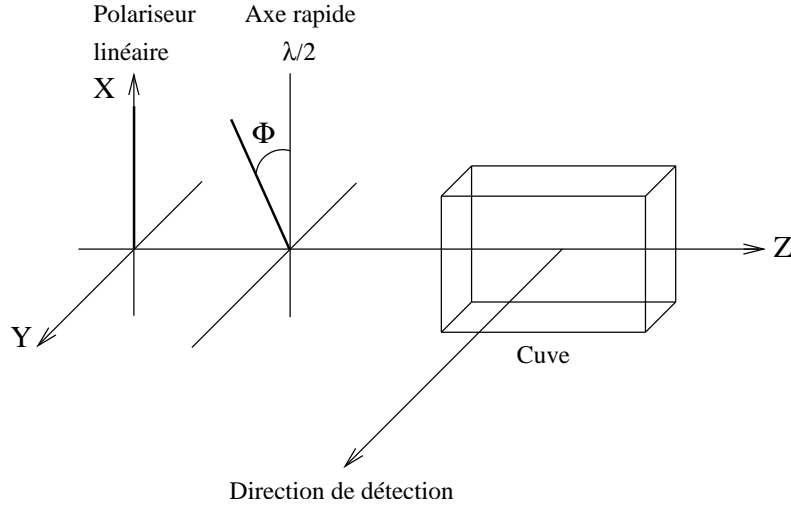


FIG. 4.2 – Disposition du montage.

composantes $\|F^{J=1}\|^2$ et $\|F^{J=3}\|^2$ en fonction ϕ à l'aide de la table A.1 qui relie les composantes cartésiennes et sphériques (cf. Annexe B). Ainsi :

$$\begin{aligned} I_X(\phi) &\propto \left(\frac{1}{9}\beta_{1ss}^2 + \frac{1}{21}\beta_{3ss}^2 \right) + \left(\frac{4}{45}\beta_{1ss}^2 + \frac{1}{105}\beta_{3ss}^2 \right) \cos 4\phi \\ I_Z(\phi) &\propto \frac{1}{45}\beta_{1ss}^2 + \frac{4}{105}\beta_{3ss}^2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

où $\beta_{1ss}^2 = \|\beta^{J=1}\|^2$ et $\beta_{3ss}^2 = \|\beta^{J=3}\|^2$ sont respectivement les contributions "dipolaires" et "octupolaires" de la norme de β . L'intensité détectée totale, $I = I_X + I_Z$, a alors la forme suivante :

$$I(\phi) \propto \left(\frac{2}{15}\beta_{1ss}^2 + \frac{3}{35}\beta_{3ss}^2 \right) + \left(\frac{4}{45}\beta_{1ss}^2 + \frac{1}{105}\beta_{3ss}^2 \right) \cos 4\phi \quad (4.2)$$

Cette équation s'exprime sous forme matricielle comme :

$$[I(\phi)] = [A(\phi)] [\beta_{1ss}^2, \beta_{3ss}^2]^T \quad (4.3)$$

Ainsi,

$$[\beta_{1ss}^2, \beta_{3ss}^2]^T = [A_p(\phi)]^{-1} [I(\phi)] \quad (4.4)$$

où nous rappelons que $[A_p(\phi)]^{-1} = \left([A]^T [A]\right)^{-1} [A]^T$.

Suivant une procédure déjà évoquée dans le chapitre 3, nous estimons ensuite l'erreur totale de mesure en comparant les intensités mesurées, I^{mes} , aux intensités recalculées, I^{calc} , obtenues en injectant dans l'équation 4.1 les valeurs obtenues de β_{1ss}^2 et β_{3ss}^2 :

$$\sigma^{tot}(I_k) = |I_k^{mes} - I_k^{calc}| \quad (4.5)$$

où $k = 1 \dots N$, N étant le nombre de mesures.

Par propagation matricielle, nous obtenons alors la matrice de covariance associée aux invariants rotationnels que nous venons de déterminer, suivant l'expression :

$$[Cov^{tot}(\beta_{1ss}^2, \beta_{3ss}^2)] = [A_p^{-1}] [Cov^{tot}(I)] [A_p^{-1}]^T \quad (4.6)$$

où la matrice de covariance $[Cov^{tot}(I)]$ est diagonale, composée des $\sigma^{tot}(I_k)^2$ et tient compte de l'erreur totale de mesure sur les N intensités mesurées.

La détermination de β_{1ss}^2 et β_{3ss}^2 permet d'évaluer l'anisotropie non-linéaire ρ qui est définie comme le rapport des composantes "dipolaires" et "octupolaires" [32] :

$$\rho = \frac{\|\beta_{3ss}\|}{\|\beta_{1ss}\|} \quad (4.7)$$

Cette grandeur permet une comparaison des amplitudes relatives de ces deux composantes et ainsi de classer les molécules étudiées suivant leur symétrie, certaines applications nécessitant d'optimiser la composante "octupolaire" (effet non-linéaire sans orientation particulière des molécules) ou la composante vectorielle (notamment lorsqu'il s'agit d'orienter les molécules par un champ statique). La valeur de ρ est minimum pour une molécule "dipolaire" au sens large et tendant vers l'infini pour une molécule "octupolaire". Par propagation du bruit sur les invariants sphériques, nous pouvons donc estimer la variance associée à ρ^2 et en déduire celle associée à ρ .

L'autre quantité apparaissant dans la littérature est le rapport $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ où I_{\parallel} correspond à une polarisation incidente linéaire verticale et une détection verticale ($I_{\parallel} = I_X, \phi = 0$) alors que I_{\perp} correspond à une polarisation incidente linéaire verticale et une détection horizontale ($I_{\perp} = I_Z, \phi = 0$). Ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} &= \frac{\frac{1}{5}\beta_{1ss}^2 + \frac{2}{35}\beta_{3ss}^2}{\frac{1}{45}\beta_{1ss}^2 + \frac{4}{105}\beta_{3ss}^2} \\ &= 9 \left(\frac{7 + 2\rho^2}{7 + 12\rho^2} \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

et $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ atteint son maximum pour une molécule "dipolaire" ($\rho \rightarrow 0$), le minimum correspondant à une molécule "octupolaire" ($\rho \rightarrow \infty$). A nouveau, par propagation du bruit sur les invariants sphériques, nous pouvons donc estimer la variance associée à $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$.

Dans le cas de symétries particulières planes dont 2 coefficients sont prédominants, nous pouvons définir le rapport entre deux composantes du tenseur d'hyper polarisabilité, $u = \frac{\beta_{xyy}}{\beta_{xxx}}$, appelé "anisotropie non-linéaire plane". $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et ρ^2 s'expriment alors en fonction de u comme :

$$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{15 + 18u + 27u^2}{3 - 2u + 11u^2} \quad (4.9)$$

et, d'après les expressions de β_{1ss}^2 et β_{3ss}^2 données dans l'annexe A :

$$\rho^2 = \frac{1}{12} \frac{3(1+u)^2 + 5(1-3u)^2}{(1+u)^2} \quad (4.10)$$

Les variations de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et ρ^2 en fonction de u présentées sur la figure 4.3 montrent que :

- les molécules de symétrie octupolaire D_{3h} , pour lesquelles $u = -1$ ($\beta_{xyy} = -\beta_{xxx}$), correspondent à une valeur minimale $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{3}{2}$ et une valeur infinie de ρ .
- les molécules dipolaires pour lesquelles ρ est minimum ($\rho_{min} = \frac{1}{2}$) correspondent à $u = \frac{1}{3}$ ($\beta_{xxx} = 3\beta_{xyy}$) et à une valeur maximale de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{27}{4}$.

La détermination de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et ρ^2 permet donc d'obtenir une information sur la structure de la molécule étudiée.

Remarque Pour les molécules de symétrie $C_{\infty v}$, nous avons (Annexe A) :

$$\begin{aligned} \|\beta^{1ss}\|^2 &= \frac{3}{10}\beta_{xxx}^2 \\ \|\beta^{3ss}\|^2 &= \frac{1}{5}\beta_{xxx}^2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Ainsi, bien que ne possédant qu'une seule composante microscopique β_{xxx} , ces molécules présentent une composante octupolaire non-négligeable aboutissant à $\rho^2 = \frac{2}{3}$ (Eq.4.7) et $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 5$ (Eq 4.8).

4.2.2.2 Montage

La configuration expérimentale présentée sur la figure 4.4 s'inspire de celle déjà décrite au paragraphe 2.6 puisque nous retrouvons le polariseur linéaire P3 qui assure

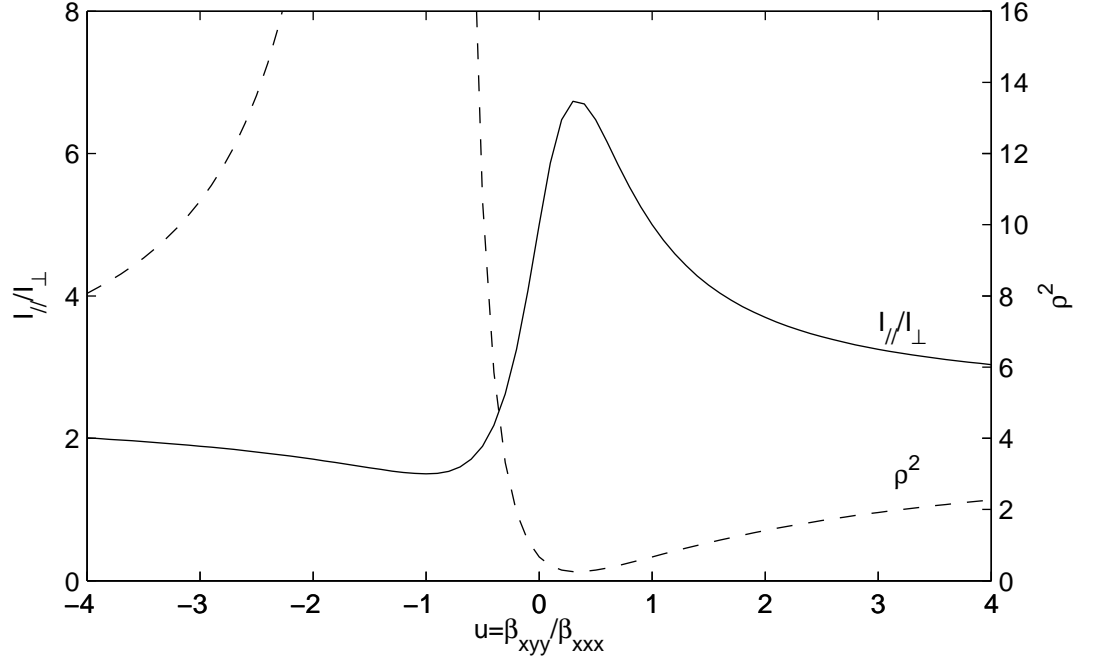


FIG. 4.3 – Évolution de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et du carré de l'anisotropie non-linéaire ρ^2 en fonction de l'anisotropie plane u pour des molécules de symétrie C_{2v} [24].

une polarisation verticale du faisceau avant la lame séparatrice, BS. Celle-ci permet de prélever une partie du faisceau incident qui, détecté par une photodiode, D, voit son intensité mise au carré afin de constituer un signal de référence. La lame demi onde L3 permet un contrôle de la puissance du faisceau au niveau du bras de codage de polarisation. La création d'une polarisation linéaire incidente modulée angulairement en ϕ est obtenue par un polariseur linéaire vertical P1 et une lame demi onde L1 d'orientation angulaire ϕ . Le faisceau est focalisé dans la cuve par une lentille convergente l1 (distance focale 20 cm) et le signal de seconde harmonique généré par l'échantillon présent dans la cuve est collecté par une lentille convergente l2 (distance focale 20 cm). L'ensemble de lentilles convergente-convergente l2 et l3 (distance focale 10 cm) et le diaphragme Di, placé à la focale de l2 et l3, permettent de réaliser un filtrage spatial de la lumière diffusée. La lentille convergente l4 (distance focale 15 cm) focalise légèrement le signal sur la fenêtre du photomultiplicateur PM. Un filtre interférentiel F2 centré sur la longueur d'onde de la seconde harmonique permet d'assurer une détection à cette longueur d'onde. Les ouvertures numériques du faisceau incident et du faisceau diffusé sont faibles pour limiter les mélanges de polarisation dus à des vecteurs d'onde

différents. Le diamètre du faisceau laser étant suffisamment faible devant la distance focale de la lentille l_1 , l'ouverture du faisceau incident ne pose pas de problèmes. En ce qui concerne la détection, le diamètre du diaphragme D_i est choisi de telle manière à obtenir également une ouverture numérique faible, de l'ordre de $0,6^\circ$, de façon à en limiter les effets en termes de mélange de polarisations.

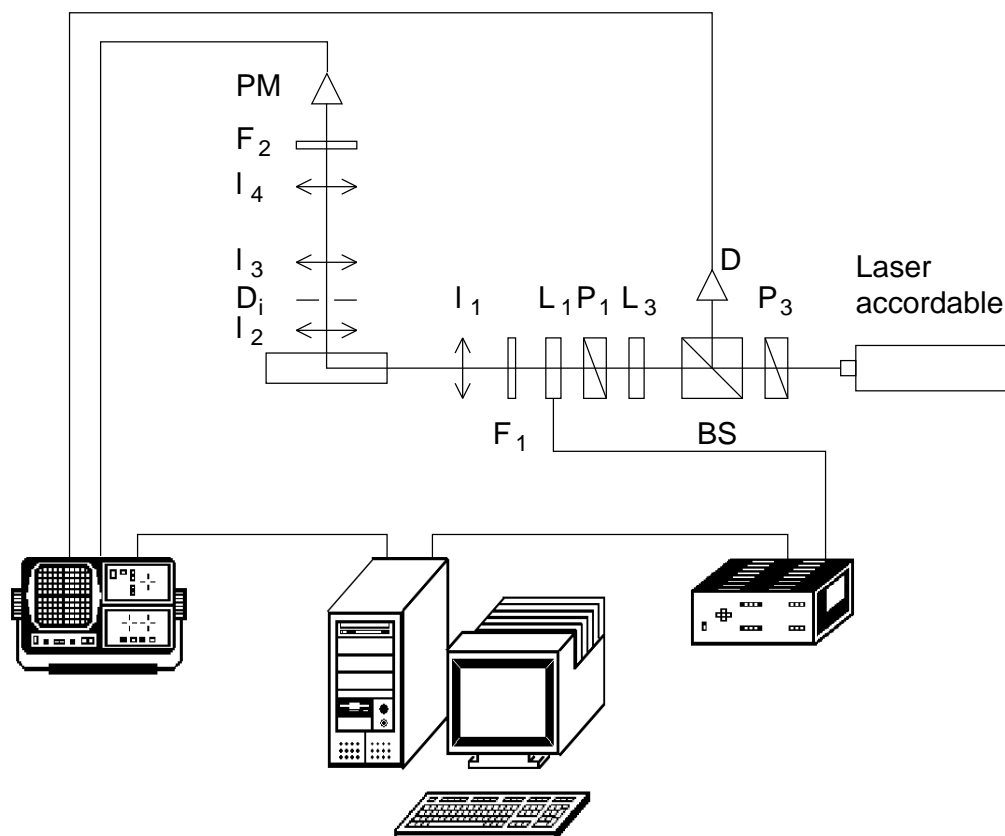


FIG. 4.4 – Montage expérimental. P_1 et P_3 : polariseurs de Glan-Taylor linéaires ; L_1 et L_3 : lames demi onde quasi achromatiques ; BS : cube séparateur ; l_1 , l_2 , l_3 et l_4 : lentilles convergentes ; D_i : diaphragme ; F_1 et F_2 : filtres ; D : photodiode ; PM : photomultiplicateur.

4.2.2.3 Résultats expérimentaux

Nous avons tout d'abord vérifié que les solvants seuls ne génèrent pas de seconde harmonique puis nous avons réalisé des expériences avec la solution de DR1+chloroforme préalablement préparée (échantillon 1). La figure 4.5 présente la modulation de l'intensité mesurée en fonction de l'orientation angulaire de la lame demi onde d'entrée, sup-

posée idéale. Les termes β_{1ss}^2 et β_{3ss}^2 issus de cette mesure sont ensuite introduits dans l'équation (4.1) afin d'obtenir une intensité recalculée illustrant la qualité de l'ajustement réalisé.

Les valeurs de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et de l'anisotropie non-linéaires obtenus à 1265 nm sont présentés dans le tableau 4.1. Les résultats obtenus sont conformes à ceux obtenus par S. Brasselet au cours de sa thèse [24, 34]. Ils correspondent à une molécule quasi-unidimensionnelle de symétrie $C_{\infty v}$ et nous pouvons remarquer que la valeur de ρ est proche de 1, i.e. $\|\beta_{3ss}\| \simeq \|\beta_{1ss}\|$. Ainsi, un tenseur de contribution diagonale prédominante n'est pas incompatible avec une contribution octupolaire importante.

La configuration expérimentale utilisée pour cette première expérience s'appuie sur la validité *a priori* de l'hypothèse de Kleinman. Notre montage polarimétrique correspond au cadre plus général de la diffusion hyper-Rayleigh et permet donc d'effectuer des expériences dans la bande d'absorption ou hors bande d'absorption. Aussi avons nous effectué des expériences de comparaison sur la solution de DR1+chloroforme dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman. Par la suite, nous avons également étudié le second échantillon, DR1+acétone.

4.2.3 Détermination des invariants rotationnels en utilisant notre polarimètre

Notre montage permet d'accéder à la totalité des valeurs des invariants sphériques. Ainsi, nous pourrions déterminer la valeur de ρ qui constitue un premier point de comparaison entre la procédure expérimentale décrite dans le paragraphe précédent et celle présentée ici. L'expression de l'autre point de comparaison, $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$, doit cependant être adaptée car l'équation (4.8) correspond au cas particulier de l'hypothèse de Kleinman.

4.2.4 Expression de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ dans le cadre de la diffusion hyper-Rayleigh

La direction de détection est définie par l'angle Γ que forme le bras de détection avec la direction principale du montage (Fig. 4.6). Son influence s'explique plus aisément en utilisant le formalisme cartésien. Ainsi [Eq. (1.10)] :

$$\langle p_I p_J^* \rangle = \langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle E_K E_L E_M^* E_N^* \quad (4.12)$$

où nous rappelons que $(I, J) = X, Y, Z$ suivant la direction de détection et $(K, L, M, N) = X, Y$ pour une propagation des ondes planes incidentes suivant Z .

Nous avons donc la transformation de rotation suivante :

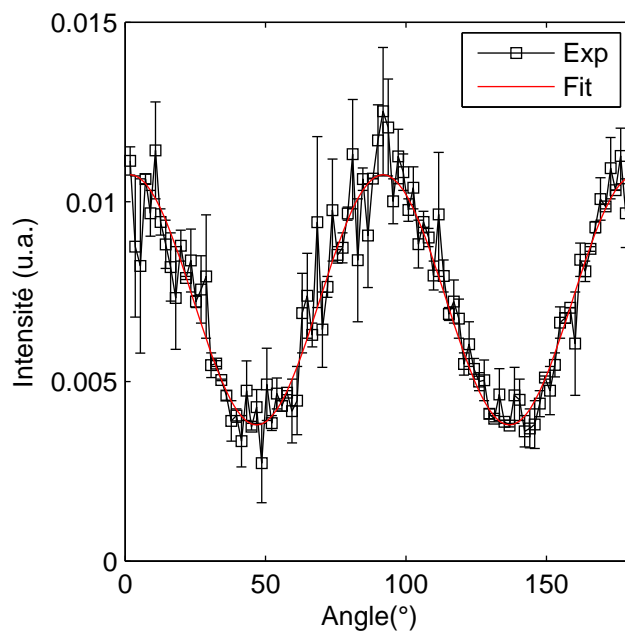


FIG. 4.5 – Modulation de l'intensité détectée en fonction de la position angulaire de la lame demi onde d'entrée pour le DR1 dissout dans du chloroforme à $\lambda = 1265 \text{ nm}$.

TAB. 4.1 – Ratio $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et anisotropie non-linéaire ρ mesurés pour du DR1 dissout dans du chloroforme à 1265 nm .

$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$	$\sigma_{\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}}$	ρ	σ_{ρ}
4,52	0,23	0,93	0,07

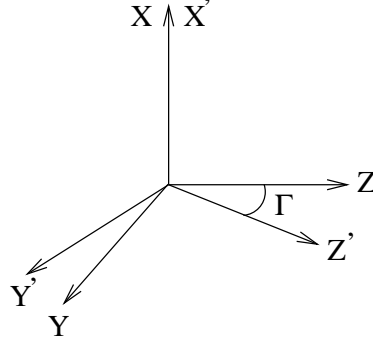


FIG. 4.6 – Changement de repère entre le repère du laboratoire (X, Y, Z) et le repère lié au détecteur (X', Y', Z') .

$$\begin{bmatrix} p_{X'} \\ p_{Y'} \\ p_{Z'} \end{bmatrix} = [R(\Gamma)] \begin{bmatrix} p_X \\ p_Y \\ p_Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Gamma & -\sin \Gamma \\ 0 & \sin \Gamma & \cos \Gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_X \\ p_Y \\ p_Z \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Donc

$$\begin{aligned} \langle p_{X'} p_{X'}^* \rangle &= \langle p_X p_X^* \rangle \\ \langle p_{Y'} p_{Y'}^* \rangle &= \cos^2 \Gamma \langle p_Y p_Y^* \rangle - \sin \Gamma \cos \Gamma (\langle p_Y p_Z^* \rangle + \langle p_Y^* p_Z \rangle) + \sin^2 \Gamma \langle p_Z p_Z^* \rangle \\ \langle p_{Z'} p_{Z'}^* \rangle &= \sin^2 \Gamma \langle p_Y p_Y^* \rangle + \sin \Gamma \cos \Gamma (\langle p_Y p_Z^* \rangle + \langle p_Y^* p_Z \rangle) + \cos^2 \Gamma \langle p_Z p_Z^* \rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

La situation envisagée ici correspond à une onde lumineuse incidente polarisée suivant la verticale et à une détection suivant X' ou Y' . Les termes $\langle p_Y p_Z^* \rangle$ et $\langle p_Y^* p_Z \rangle$ sont respectivement proportionnels à $\langle \beta_{YXX} \beta_{ZXX}^* \rangle$ et $\langle \beta_{YXX}^* \beta_{ZXX} \rangle$. Les valeurs de ces moyennes orientationnelles sont nulles car elles correspondent à des intégrales de produits d'éléments de la matrice d'Euler [Eq. (1.13)] dont les valeurs sont nulles. Les termes $\langle p_Y p_Y^* \rangle$ et $\langle p_Z p_Z^* \rangle$ correspondent respectivement à $\langle \beta_{YXX}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$; la table A.1 de correspondance cartésien-sphérique permet alors de montrer que leurs valeurs sont égales. Ainsi :

$$\begin{aligned} \langle p_{X'}(E_X) p_{X'}^*(E_X) \rangle &= \langle \beta_{XX}^2 \rangle E_X^4 \\ \langle p_{Y'}(E_X) p_{Y'}^*(E_X) \rangle &= \langle \beta_{ZX}^2 \rangle E_X^4 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Comme I_{\parallel} et I_{\perp} sont respectivement proportionnels à $\langle p_X^2, (E_X) \rangle$ et $\langle p_Y^2, (E_X) \rangle$, nous constatons que le rapport $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ est indépendant de la valeur de l'angle de diffusion. Nous obtenons les expressions I_{\parallel} et I_{\perp} en suivant le principe déjà exposé dans le paragraphe 4.2.2 (cf. Annexe B) :

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &\propto \frac{1}{5}\beta_{1ss}^2 + \frac{2}{35}\beta_{3ss}^2 \\ I_{\perp} &\propto \frac{1}{45}\beta_{1ss}^2 + \frac{1}{9}\beta_{1ms}^2 + \frac{2}{9\sqrt{5}}Re[\beta_{1ss1ms}^2] + \frac{1}{15}\beta_{2ms}^2 + \frac{4}{105}\beta_{3ss}^2 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Ces équations permettent d'estimer $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et nous constatons l'apparition de termes supplémentaires dans l'expression de I_{\perp} , qui correspond ici au cadre général de la diffusion hyper-Rayleigh. Dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman, l'expression obtenue de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ tend alors vers celle de l'équation (4.8).

Comme précédemment, l'incertitude sur ce rapport est obtenue par propagation du bruit sur les invariants sphériques vers I_{\parallel} et I_{\perp} puis vers $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$.

4.2.5 Montage

Le montage expérimental est celui présenté au chapitre 2. La différence d'indice de réfraction entre le liquide étudié et l'air implique que l'angle réel de détection dans le liquide, Γ_{liq} , est différent de Γ , angle du détecteur positionné par le goniomètre. Ainsi, les transmittances T_{\parallel} et T_{\perp} ont des valeurs différentes et si nous notons n_{liq} l'indice de réfraction du liquide :

$$\begin{aligned} T_{\parallel} &= \left(\frac{n_{liq} \sin \Gamma_{liq}}{\sin \Gamma} \right) \left(\frac{2 \sin \Gamma}{\sin \Gamma_{liq} + n_{liq} \sin \Gamma} \right)^2 \\ T_{\perp} &= \left(\frac{n_{liq} \sin \Gamma_{liq}}{\sin \Gamma} \right) \left(\frac{2 \sin \Gamma}{\sin \Gamma + n_{liq} \sin \Gamma_{liq}} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Nous avons choisi Γ de façon à ce que le rapport $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ ne s'écarte pas trop de 1 (condition de bonne transmission pour les deux directions, parallèle et perpendiculaire) et de manière à obtenir une valeur de Γ_{liq} comprise dans la zone optimale $55^\circ - 75^\circ$ (Fig. 2.8) : nous avons opté pour un angle de détecteur de $\Gamma = 45^\circ$ ce qui correspond d'après l'étude d'optimisation menée au chapitre 2 à des incréments respectifs des lames quart d'onde d'entrée et de sortie de $8,2^\circ$ et $45,1^\circ$ pour 64 positions de lames. Le rapport $\frac{T_{\parallel}}{T_{\perp}}$ à $\Gamma = 45^\circ$ est 1,06 en présence d'acétone dans la cuve ($n_{ace} = 1,362$) et l'angle de dif-

fusion est $\Gamma_{ace} = 58,7^\circ$; quand il s'agit de chloroforme, ($n_{chloro} = 1,445$), $\frac{T_{\parallel}}{T_{\perp}} = 1,08$ et $\Gamma_{chloro} = 60,7^\circ$. Les indices de réfraction mesurés des échantillons 1 (DR1+chloroforme) et 2 (DR1+acétone) sont très proches de l'indice du solvant considéré et donc approxi-més à cette valeur. Nous obtenons donc un compromis satisfaisant entre la valeurs de $\frac{T_{\parallel}}{T_{\perp}}$ et l'angle Γ_{liq} pour ces deux échantillons quand $\Gamma = 45^\circ$. Hormis la correction due à l'angle réel de diffusion, nous avons par ailleurs inclus l'influence de l'indice de réfrac-tion et donc modifié l'expression de la matrice de passage $[A]$ liant l'intensité détectée aux invariants rotationnels. Le diaphragme D_i a un diamètre suffisamment faible pour limiter les effets de l'ouverture numérique en termes de mélange de polarisation.

4.2.6 Résultats expérimentaux

La figure 4.7 présente les variations de l'intensité du signal de seconde harmonique mesuré pour une solution de DR1+chloroforme à 1265 nm en fonction des 64 positions des lames quart d'onde. Les valeurs mesurées pour les invariants sphériques sont ensuite ré-injectées dans la modèle pour obtenir I^{calc} et proposer un ajustement de la courbe expérimentale. Le tableau 4.2 résume les résultats obtenus pour les invariants sphériques normalisés, pour $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et pour ρ .

Nous constatons une diminution de la valeur de ρ par rapport à celle obtenue dans l'expérience précédente. Cette valeur passe ainsi de 0,93 à 0,67 mais indique une com-posante octupolaire restant non négligeable. Les écarts-type associés sont comparables et ne permettent pas d'expliquer cette diminution. Cependant, les valeurs de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ sont comparables aux écarts-type près. Les invariants rotationnels β_{1ms}^2 , β_{1ss1ms}^2 et β_{2ms}^2 , dits hors-Kleinman, ont des valeurs nulles aux écarts-type près sauf la partie imaginaire de β_{1ss1ms}^2 . Ceci est incompatible avec l'hypothèse de Kleinman.

La même expérience a été menée sur le second échantillon, DR1+Acétone, à 1265 nm . La figure 4.8 et le tableau 4.3 présentent respectivement les variations du signal de se-conde harmonique en fonction des positions des lames et les résultats obtenus pour les invariants sphériques normalisés ainsi que pour $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et ρ . Les valeurs obtenues sont comparables à celles obtenues pour le premier échantillon, que ce soit pour $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ ou pour ρ . Les valeurs des invariants sphériques hors-Kleinman sont nulles aux écarts-type près sauf β_{2ms}^2 . Ces mesures sont en accord avec celles présentées par Hubbard *et al.* pour une solution de DR1+Acétone à 1265 nm [83]. Ces auteurs imputaient par ailleurs la présence d'invariants hors-Kleinman non nuls à de la fluorescence à deux photons [85]. Cependant, des spectres de fluorescence à $632,5\text{ nm}$ mesurés sur nos deux échantillons expérimentaux n'ont pas montré de fluorescence significative.

Nous avons par la suite appliqué notre méthode de mesure des invariants sphériques

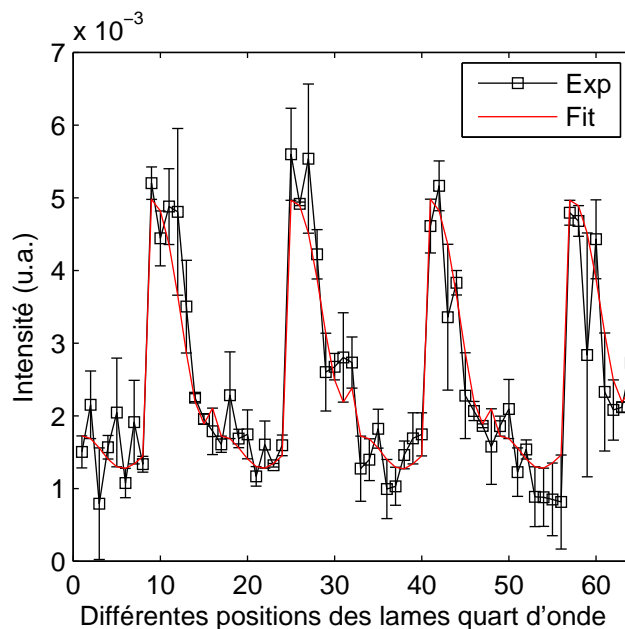


FIG. 4.7 – Évolution de l'intensité du signal de seconde harmonique détecté pour le DR1 dissout dans du chloroforme à 1265 nm.

TAB. 4.2 – Invariants rotationnels normalisés, anisotropie non-linéaire ρ et ratio $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ pour du DR1 dissout dans du chloroforme à 1265 nm.

	β_{1ss}^2	β_{1ms}^2	$Re[\beta_{1ss1ms}^2]$	$Im[\beta_{1ss1ms}^2]$	β_{2ms}^2	β_{3ss}^2
1	1	-0,02	0,04	0,43	0,04	0,45
σ		0,06	0,04	0,20	0,05	0,10
	$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$	$\sigma_{\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}}$	ρ	σ_{ρ}		
	5,19	0,60	0,67	0,08		

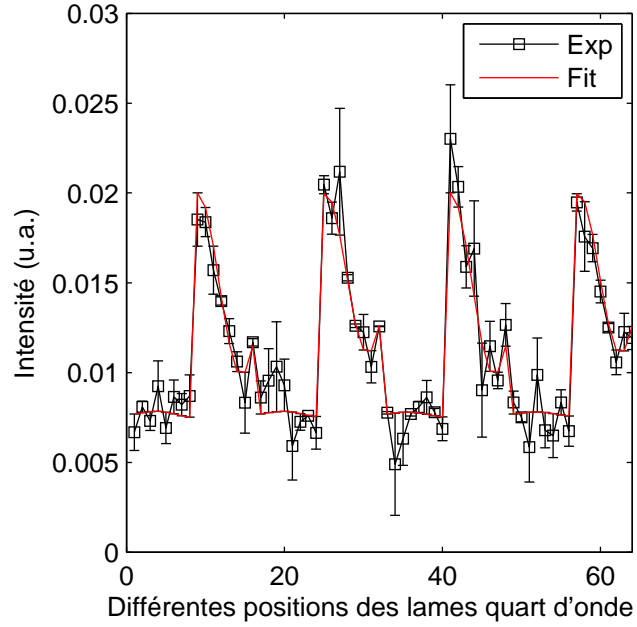


FIG. 4.8 – Évolution de l'intensité du signal de seconde harmonique détecté pour le DR1 dissout dans de l'acétone à 1265 nm.

TAB. 4.3 – Invariants rotationnels normalisés, anisotropie non-linéaire ρ et ratio $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ pour du DR1 dissout dans de l'acétone à 1265nm.

	β_{1ss}^2	β_{1ms}^2	$Re[\beta_{1ss1ms}^2]$	$Im[\beta_{1ss1ms}^2]$	β_{2ms}^2	β_{3ss}^2
1	1	-0,01	0,01	-0,04	0,13	0,56
σ		0,04	0,02	0,10	0,04	0,08
	$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$	$\sigma \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$	ρ	σ_{ρ}		
	4,51	0,42	0,75	0,07		

à une molécule octupolaire bien connue : le Cristal Violet.

4.3 Expériences sur une molécule octupolaire : le Cristal Violet

4.3.1 Présentation de la molécule

La molécule de Cristal Violet (CV) est une molécule octupolaire abondamment étudiée dans la littérature. Elle est composée de trois cycles aromatiques équivalents comprenant des systèmes π délocalisés ayant chacun un système donneur, le groupe NH_2 , et un accepteur d'électrons, le carbone central (Fig. 4.9.a). Cette molécule est souvent considérée comme plane et appartenant au groupe de symétrie D_{3h} mais elle semble pouvoir présenter une structure en forme d'hélice correspondant au groupe D_3 (molécule non plane) [90]. Sa structure est par ailleurs très sensible au solvant dans laquelle elle est plongée [91–93], ce qui conduit à des évolutions de la symétrie de la molécule [94]. La figure 4.9.b présente le spectre d'absorption du CV dissout dans de l'acétone (maximum d'absorption à 589 nm).

Nous utiliserons ici une onde incidente de longueur d'onde 1064 nm correspondant à une seconde harmonique à 532 nm et donc située dans la bande d'absorption. Cette situation expérimentale se situe donc hors de l'hypothèse de Kleinman. La concentration de CV dans le solvant choisi résulte d'un compromis. En effet, elle doit être suffisamment faible pour minimiser la réabsorption de la seconde harmonique émise lors de son parcours dans le produit, mais suffisamment forte pour avoir une intensité de signal harmonique détectable. Le mélange, de concentration $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$, a ainsi été réalisé avec des molécules fournies par Sigma-Aldrich, dissoutes dans de l'acétone de qualité spectroscopique puis filtré (filtre Millipore $0.5\text{ }\mu\text{m}$).

4.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 4.10 illustre les variations de l'intensité du signal mesuré en fonction des 64 positions des lames quart d'onde et le tableau 4.4 résume les résultats obtenus pour les invariants sphériques normalisés, pour $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et pour ρ .

Le fort bruit sur les intensités mesurées explique les écarts-type importants constatés sur les invariants sphériques normalisés. Les résultats obtenus pour ces quantités sont notablement différents de ceux obtenus par Ostroverkov *et al* sur un mélange identique de CV et d'acétone [20]. Cependant, ces auteurs s'appuyaient sur la valeur obtenues de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ pour qualifier leurs résultats par comparaison avec celles issues d'autres travaux

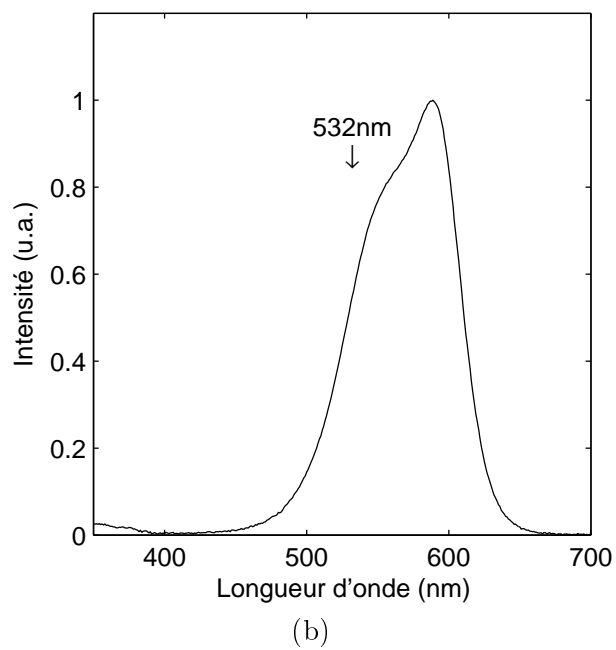
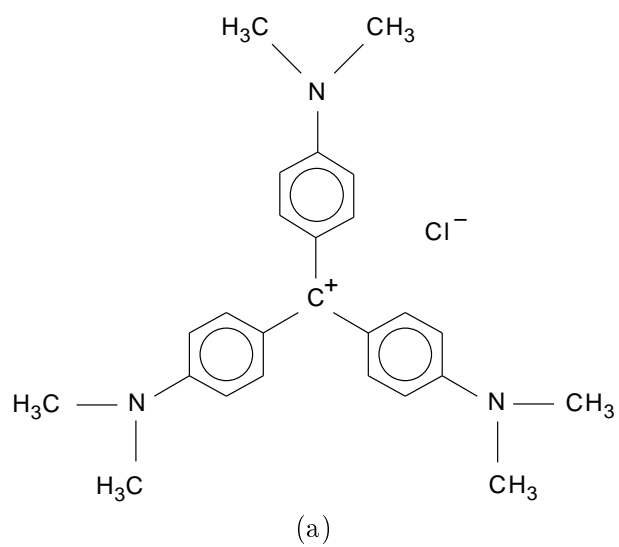


FIG. 4.9 – Structure de la molécule de Cristal Violet (a) et spectre d'absorption du Cristal Violet dissout dans l'acétone (b).

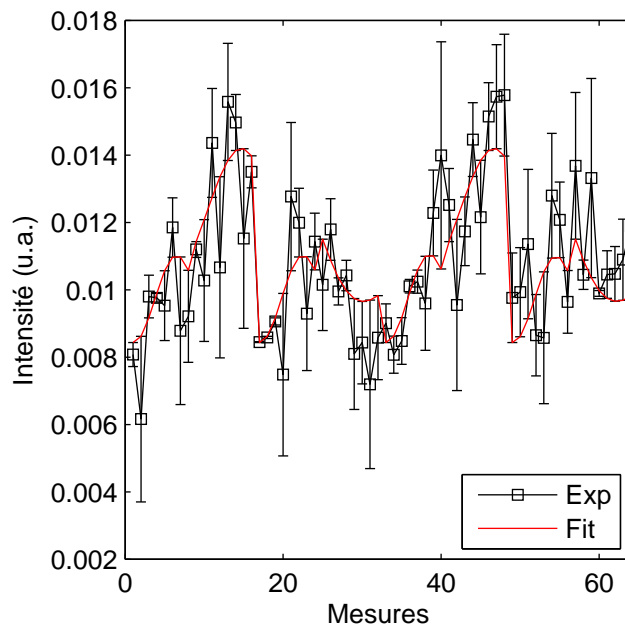


FIG. 4.10 – Évolution de l'intensité du signal de seconde harmonique détecté pour du Cristal Violet dissout dans de l'acétone à 1064nm .

TAB. 4.4 – Invariants rotationnels normalisés, anisotropie non-linéaire ρ et ratio $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ pour du Cristal Violet dissout dans de l'acétone à 1064nm .

	β_{1ss}^2	β_{1ms}^2	$Re[\beta_{1ss1ms}^2]$	$Im[\beta_{1ss1ms}^2]$	β_{2ms}^2	β_{3ss}^2
σ	1	0,10	-0,01	-0,05	0,91	3,74
		0,23	0,14	0,52	0,36	0,97
	$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$	$\sigma_{\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}}$	ρ	σ_{ρ}		
	1,75	0,21	1,93	0,49		

[24, 95]. Si nous suivons la même logique, la valeur $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,75$ et l'écart-type associé de 0,21 obtenus ici sont en accord avec la littérature [96, 97]. La forte valeur de ρ indique par ailleurs une forte composante octupolaire pour la molécule considérée.

4.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats des mesures effectuées avec notre montage polarimétrique pour deux molécules de référence, le DR1 et le Cristal Violet.

Un premier échantillon composé de DR1 dissout dans du chloroforme nous a permis d'évaluer l'intérêt de notre méthode d'extraction des invariants sphériques dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman, par comparaison avec une expérience simple mais plus restrictive. Les résultats obtenus pour $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ sont comparables aux écarts-type près mais la valeur de ρ est plus faible pour l'expérience de polarimétrie HRS. Celle-ci permet par ailleurs de vérifier la nullité attendue, dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman, des invariants rotationnels hors-Kleinman. Nous avons ensuite réalisé la même expérience polarimétrique pour un deuxième échantillon composé de DR1 dissout dans de l'acétone. Les résultats obtenus sont compatibles avec ceux obtenus pour le premier échantillon et sont en bon accord avec la littérature.

Nous avons enfin testé notre montage polarimétrique dans le cadre plus général de la diffusion hyper-Rayleigh hors hypothèse de Kleinman. Pour cela, nous avons extrait les invariants sphériques d'une molécule octupolaire, le Cristal Violet (CV) que nous avons dissout dans de l'acétone. Les résultats obtenus pour ces invariants sont notablement différents de ceux issus de la littérature mais la valeur de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ est cependant en bon accord avec cette littérature. La valeur de ρ atteste par ailleurs du caractère très octupolaire du Cristal Violet.

Le fort bruit de mesure, avec pour conséquence une forte incertitude sur les invariants rotationnels désirés, constitue une première limitation de notre dispositif expérimental. Il est la conséquence du type de source utilisée, des instabilités de celle-ci et de la génération erratique des photons émis en seconde harmonique. Inclure une unité de comptage de photons dans notre chaîne de détection permettrait une réduction de ce bruit de mesure. Par ailleurs, de la fluorescence à deux photons peut venir parasiter les mesures et avoir une influence non-négligeable sur les résultats obtenus. L'influence de ce type de phénomène peut être déterminée puis soustraite des mesures en effectuant une détection du spectre de la lumière diffusée [93]. Avec ce type d'améliorations, nous devrions pouvoir réduire significativement le bruit de mesure et donc les erreurs sur les invariants rotationnels. Notre procédure de mesure permettant d'accéder à la totalité

des six invariant rotationnels, ceci nous permettrait alors de bénéficier des avantages de cette technique en termes de connaissance du milieu étudié.

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis en place un spectro-polarimètre dédié à l'étude de phénomènes de diffusion harmonique de la lumière.

Dans une première étape de ce travail, nous avons rappelé la théorie de la diffusion hyper-Rayleigh, et notamment son traitement à l'aide du formalisme sphérique qui permet de mettre en évidence qu'au maximum six quantités, appelées *invariants rotationnels*, sont mesurables dans ce type d'expérience. Il faut pour cela détecter six états de polarisation qui peuvent être elliptiques, d'où la nécessité de coder (décoder) ces états et donc d'utiliser pour ce faire un montage polarimétrique.

Une deuxième étape de ce travail a consisté à définir l'architecture du polarimètre. Celui-ci est constitué par deux lames quart d'onde tournantes entre deux polariseurs croisés ; l'angle entre le bras de codage et celui de décodage est ajustable et permet donc de choisir l'angle de détection de l'onde de seconde harmonique diffusée. Nous avons procédé par la suite à l'optimisation de cette configuration expérimentale, qui repose sur le choix des valeurs optimales de l'angle de détection et des positions angulaires des lames quart d'onde. Cette optimisation s'est appuyée sur le calcul du nombre de conditionnement associé au système matriciel décrivant la configuration expérimentale. Deux cas ont été envisagés : 6 positions ou 64 positions de lames, avec des incréments angulaires constants. Les calculs de conditionnement, effectués pour de nombreuses valeurs d'angle de détection, nous ont permis de choisir une configuration expérimentale basée sur la minimisation du nombre de conditionnement qui permet de limiter l'erreur numérique lors de l'extraction des invariants rotationnels. Par ailleurs, des simulations numériques, menées dans l'hypothèse d'un bruit multiplicatif sur les intensités mesurées, ont montré que la minimisation du nombre de conditionnement conduit également à une minimisation de l'erreur commise sur les invariants.

Une fois la configuration du système expérimental optimisée, nous avons procédé dans une troisième étape à son étalonnage. En effet, les éléments constitutifs du montage, et plus particulièrement les lames de phase, sont sensibles à la longueur d'onde

ce qui induit une erreur systématique qu'il est nécessaire de compenser. Nous avons dans un premier temps étalonné les lames quart d'onde individuellement. Cela nécessite de disposer d'une source émettant à la longueur d'onde λ pour étalonner la première lame et à la longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$ pour la seconde lame. Il faut donc avoir à disposition soit deux sources émettant à ces longueurs d'onde, soit une source réglable en longueur d'onde comme la nôtre. Cet étalonnage nous a permis d'obtenir des résultats avec une erreur faible, de l'ordre de 0,3% sur le déphasage des lames notamment, résultats qui ont servi de référence pour valider une seconde procédure d'étalonnage présentant plus d'originalité. En effet, l'étalonnage d'un montage polarimétrique HRS pose problème si l'expérimentateur ne dispose que d'une source de domaine spectral limité. A l'image de procédure d'étalonnage classique des polarimètres de Mueller, nous avons souhaité étalonner notre montage en utilisant un milieu référence, une lame de quartz, servant de convertisseur de longueur d'onde entre le bras de codage (travaillant à λ) et le bras de décodage (travaillant à $\frac{\lambda}{2}$). Les résultats obtenus se sont avérés en conformité avec ceux obtenus par la technique d'étalonnage individuel des lames, l'erreur commise sur le déphasage étant de l'ordre de 0,6%. Les fluctuations inhérentes au type de source utilisée ne permettent pas d'obtenir une meilleure précision des résultats.

La quatrième étape de ce travail était dédiée à l'utilisation de notre polarimètre pour l'étude des propriétés non-linéaires de molécules en phase liquide. Dans un premier temps, nous avons souhaité étudier une molécule bien connue, le Disperse Red One (DR1), hors bande d'absorption, i.e. dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman. Nous avons alors effectué des mesures comparatives sur la même solution entre notre méthode de mesure polarimétrique, qui permet d'extraire les six invariants sphériques du signal mesuré, et une procédure expérimentale plus simple, limitée à la détermination des deux invariants rotationnels non-nuls qui subsistent si l'hypothèse de Kleinman est valide. La comparaison a porté sur deux critères estimés d'après les mesures obtenues, à savoir l'anisotropie non-linéaire ρ et le rapport $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$. Les valeurs de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ se sont avérées comparables entre elles, aux erreurs de mesure près, et correspondaient à une molécule quasi-unidimensionnelle de symétrie $C_{\infty v}$. Cependant, l'anisotropie non-linéaire déterminée par notre méthode de mesure polarimétrique s'est avérée de l'ordre de 30% plus faible que celle calculée à partir de la procédure expérimentale "simple". Dans un second temps, nous avons étudié une seconde molécule également bien connue, le Cristal Violet (CV), à une longueur d'onde telle que la seconde harmonique se trouve en bord de bande d'absorption, i.e. hors hypothèse de Kleinman. Les mesures se sont avérées notablement plus bruitées que dans le cas du DR1 et les résultats obtenus pour les invariants rotationnels se sont écartés des valeurs obtenues dans la littérature. Cependant,

en utilisant $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ comme critère de comparaison avec les autres études, nous avons montré un bon accord sur cette quantité aux erreurs de mesure près.

A court terme, l'utilisation du large choix spectral offert par le type de source dont nous disposons est envisagé suivant le type de molécules analysées. De plus, il semble que le passage à une détection spectrale de la lumière diffusée en seconde harmonique soit une nécessité de manière à discriminer la contribution de la fluorescence à deux photons de la diffusion hyper-Rayleigh. A plus long terme, les perspectives offertes par notre montage polarimétrique sont principalement liées à son adaptation à une source présentant une meilleure stabilité temporelle, de type femtoseconde mode-locké [98]. Par ailleurs, ce type de source présente une puissance par impulsion comparable à celle délivrée par notre source laser pour un nombre de impulsions beaucoup plus important. L'énergie déposée par impulsion est plus faible, limitant ainsi les effets thermiques ce qui constitue un avantage important pour l'analyse de molécules en phase liquide. Ce type de montage pourrait potentiellement permettre de tester le caractère dipolaire, octupolaire ou quadripolaire des molécules étudiées.

Annexe A

Composantes sphériques du tenseur d'hyper-polarisabilité en fonction des composantes moléculaires

A.1 Considérations de symétrie

Nous présentons ici quelques cas de groupes de symétrie auxquels appartiennent les molécules étudiées. Les transformations de symétrie associées laissant invariante la molécule considérée, les coefficients dont le produit d'indice rst est antisymétrique vis-à-vis de ces transformations sont nuls. La figure A.1 présente le cas de géométries planes (plan x, y) et cubiques. Parmi les symétries planes simples, nous distinguons la symétrie C_{2v} [1 axe C_2 (z), 1 plan de symétrie $\sigma_v(xz)$], la symétrie D_{3h} [1 axe C_3 (z), 3 axes C_2 , 3 plans de symétrie σ_v contenant les axes C_2 et 1 plan σ_h perpendiculaire à C_3] et la symétrie $C_{\infty v}$ pour laquelle x est l'axe de transfert de charge. La symétrie cubique considérée est la symétrie T_d .

Nous exprimons par la suite les relations existant entre les composantes sphériques β_m^J et les composantes cartésiennes moléculaires β_{rst} du tenseur d'hyper polarisabilité. Les relations linéaires liant les β_m^J aux β_{rst} sont telles que :

$$\beta_m^J = \sum_{r,s,t} C_{rst}^{mJ} \beta_{rst} \Leftrightarrow \beta_{rst} = \sum_{m,J} C_{rst}^{mJ*} \beta_m^J \quad (\text{A.1})$$

où les coefficients C_{rst}^{mJ} sont présentés dans le tableau A.1 page 119.

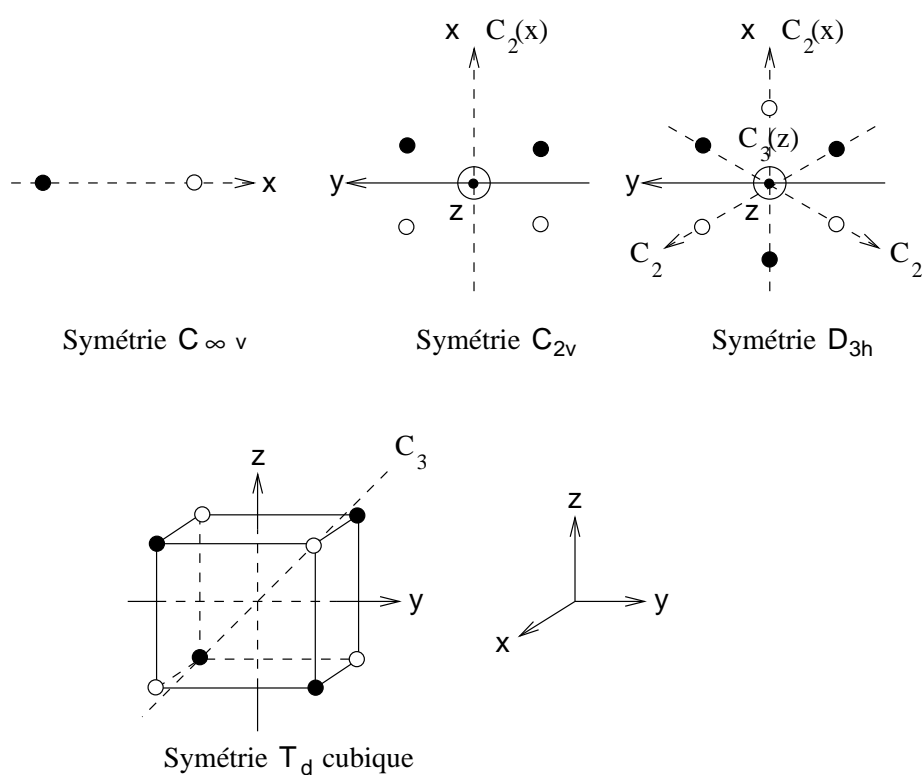


FIG. A.1 – Schémas de symétries planes simples et d'une symétrie cubique présentant des réductions importantes dans la décomposition cartésienne du tenseur β .

TAB. A.1 – Table de passage entre composantes cartésiennes et composantes sphériques ($T_m^J = \sum_{r,s,t} C_{rst}^{mJ} T_{rst} \Leftrightarrow T_{rst} = \sum_{r,s,t} C_{rst}^{mJ*} T_m^J$).

	T_{xxx}	T_{xxy}	T_{xxz}	T_{xyy}	T_{xyz}	T_{xzz}	T_{yxx}	T_{yyx}	T_{yxy}	T_{yxz}	T_{yyy}	T_{yyz}	T_{yzz}	T_{zxx}	T_{zxy}	T_{zxx}	T_{zyy}	T_{zyz}	T_{zzz}
$T_{-1}^{ss,1}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\frac{2i}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{30}}$	$\frac{i}{\sqrt{30}}$	$\frac{2}{\sqrt{30}}$	0	$i\sqrt{\frac{3}{10}}$	0	$\frac{i}{\sqrt{30}}$	0	0	$\frac{2}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{2i}{\sqrt{30}}$	0	0
$T_0^{ss,1}$	0	0	$\frac{2}{\sqrt{15}}$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{15}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{15}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{15}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{5}}$
$T_1^{ss,1}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\frac{2i}{\sqrt{30}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	$\frac{i}{\sqrt{30}}$	$-\frac{2}{\sqrt{30}}$	0	$i\sqrt{\frac{3}{10}}$	0	$\frac{i}{\sqrt{30}}$	0	0	$-\frac{2}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{2i}{\sqrt{30}}$	0	0
$T_{-1}^{ms,1}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0
$T_0^{ms,1}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0
$T_1^{ms,1}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0
$T_{-2}^{ms,2}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{2i}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0
$T_{-1}^{ms,2}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0
$T_0^{ms,2}$	0	0	0	0	$-i$	0	0	0	i	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$T_1^{ms,2}$	0	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0
$T_2^{ms,2}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{2i}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0
$T_{-3}^{ss,3}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{i}{2\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{i}{2\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$T_{-2}^{ss,3}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$-\frac{i}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{i}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0	0	0
$T_{-1}^{ss,3}$	$-\frac{3}{2\sqrt{30}}$	$-\frac{i}{\sqrt{30}}$	0	$-\frac{1}{2\sqrt{30}}$	0	$\frac{2}{\sqrt{30}}$	$-\frac{i}{2\sqrt{30}}$	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	$-\frac{3i}{2\sqrt{30}}$	0	$\frac{2i}{\sqrt{30}}$	0	0	$\frac{4}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{4i}{\sqrt{30}}$	0	0
$T_0^{ss,3}$	0	0	$-\frac{2}{\sqrt{10}}$	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{2}{\sqrt{10}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{10}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{10}}$	0	$\frac{2}{\sqrt{10}}$	0
$T_1^{ss,3}$	$\frac{3}{2\sqrt{30}}$	$-\frac{i}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{1}{2\sqrt{30}}$	0	$-\frac{2}{\sqrt{30}}$	$-\frac{i}{2\sqrt{30}}$	$\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	$-\frac{3i}{2\sqrt{30}}$	0	$\frac{2i}{\sqrt{30}}$	0	0	$-\frac{4}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{4i}{\sqrt{30}}$	0	0
$T_2^{ss,3}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{i}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{i}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{i}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	0	0	0
$T_3^{ss,3}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{i}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{i}{2\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

A.2 Cas général de l'HRS

Dans le cas général de la diffusion hyper Rayleigh, les composantes sphériques du tenseur sont β_{1ss} , β_{1ms} , β_{2ms} et β_{3ss} . Leurs expressions en termes moléculaires sont ainsi :

$$\begin{aligned}
\beta_0^{1ss} &= \frac{1}{\sqrt{15}} (2\beta_{xxz} + 2\beta_{yyz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} + 3\beta_{zzz}) \\
\beta_{\pm 1}^{1ss} &= \mp \frac{1}{\sqrt{30}} (3\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} + 2\beta_{yxy} + 2\beta_{zzx}) \\
&\quad + i \frac{1}{\sqrt{30}} (2\beta_{xxy} + \beta_{yxx} + 3\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + 2\beta_{zyz}) \\
\beta_0^{1ms} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (-\beta_{xxz} - \beta_{yyz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}) \\
\beta_{\pm 1}^{1ms} &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xyy} + \beta_{xzz} - \beta_{yxy} - \beta_{zxx}) - i \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xxy} - \beta_{yxx} - \beta_{yzz} + \beta_{zyz}) \\
\beta_0^{2ms} &= -i (\beta_{xyz} - \beta_{yxz}) \\
\beta_{\pm 1}^{2ms} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xyy} - \beta_{xzz} - \beta_{yxy} + \beta_{zxx}) \pm i \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xxy} - \beta_{yxx} + \beta_{yzz} - \beta_{zyz}) \\
\beta_{\pm 2}^{2ms} &= \pm \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xxz} - \beta_{yyz} - \beta_{zxx} + \beta_{zyy}) - i \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xyz} + \beta_{yxz} - 2\beta_{zxy}) \\
\beta_0^{3ss} &= -\frac{1}{\sqrt{10}} (2\beta_{xxz} + 2\beta_{yyz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} - 2\beta_{zzz}) \\
\beta_{\pm 1}^{3ss} &= \pm \frac{1}{2\sqrt{30}} (3\beta_{xxx} + \beta_{xyy} - 4\beta_{xzz} + 2\beta_{yxy} - 8\beta_{zzx}) \\
&\quad - i \frac{1}{2\sqrt{30}} (2\beta_{xxy} + \beta_{yxx} + 3\beta_{yyy} - 4\beta_{yzz} - 8\beta_{zyz}) \\
\beta_{\pm 2}^{3ss} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\beta_{xxz} - 2\beta_{yyz} + \beta_{zxx} - \beta_{zyy}) \pm i \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_{xyz} + \beta_{yxz} + \beta_{zxy}) \\
\beta_{\pm 3}^{3ss} &= \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{xxx} - \beta_{xyy} - 2\beta_{yxy}) + i \frac{1}{2\sqrt{2}} (2\beta_{xxy} + \beta_{yxx} - \beta_{yyy}) \tag{A.2}
\end{aligned}$$

Les expressions des β_m^J se simplifient dans le cas de molécules appartenant à des groupes de symétrie particuliers.

A.2.1 Molécules planes

Dans ce cas, les coefficients en z disparaissent et les composantes sphériques pour lesquelles $m = 0$ et $m = 2$ deviennent nuls :

$$\beta_0^{1ss} = 0, \beta_0^{1ms} = 0, \beta_0^{2ms} = 0, \beta_0^{3ss} = 0, \beta_{\pm 2}^{2ms} = 0, \beta_{\pm 2}^{3ss} = 0 \quad (\text{A.3})$$

Molécules planes à transfert de charges bi-directionnel selon x et y sans symétrie particulière

$$\begin{aligned} \beta_{\pm 1}^{1ss} &= \mp \frac{1}{\sqrt{30}} (3\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + 2\beta_{yyx}) + i \frac{1}{\sqrt{30}} (2\beta_{xxy} + \beta_{yxx} + 3\beta_{yyy}) \\ \beta_{\pm 1}^{1ms} &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xyy} - \beta_{yyx}) - i \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xxy} - \beta_{yxx}) \\ \beta_{\pm 1}^{2ms} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xyy} - \beta_{yyx}) \pm i \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xxy} - \beta_{yxx}) \\ \beta_{\pm 1}^{3ss} &= \pm \frac{1}{2\sqrt{30}} (3\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + 2\beta_{yyx}) - i \frac{1}{2\sqrt{30}} (2\beta_{xxy} + \beta_{yxx} + 3\beta_{yyy}) \\ \beta_{\pm 3}^{3ss} &= \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{xxx} - \beta_{xyy} - 2\beta_{yyx}) + i \frac{1}{2\sqrt{2}} (2\beta_{xxy} + \beta_{yxx} - \beta_{yyy}) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Molécules de groupe de symétrie $mm2 - C_{2v}$

Seules les composantes moléculaires β_{xxx} , β_{xyy} et β_{yyx} sont non nulles donc :

$$\begin{aligned} \beta_{\pm 1}^{1ss} &= \mp \frac{1}{\sqrt{30}} (3\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + 2\beta_{yyx}) \\ \beta_{\pm 1}^{1ms} &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xyy} - \beta_{yyx}) \\ \beta_{\pm 1}^{2ms} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_{xyy} - \beta_{yyx}) \\ \beta_{\pm 1}^{3ss} &= \pm \frac{1}{2\sqrt{30}} (3\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + 2\beta_{yyx}) \\ \beta_{\pm 3}^{3ss} &= \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{xxx} - \beta_{xyy} - 2\beta_{yyx}) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Molécules de groupe de symétrie $\bar{6}m2 - D_{3h}$

Nous avons alors une seule composante indépendante β_{xxx} , puisque $\beta_{xyy} = -\beta_{xxx}$ et $\beta_{yyx} = -\beta_{xxx}$, donc l'équation A.5 devient :

$$\beta_{\pm 3}^{3ss} = \mp \sqrt{2} \beta_{xxx} \quad (\text{A.6})$$

Molécules de groupe de symétrie $\infty m - C_{\infty v}$ (unidimensionnelles)

Seul β_{xxx} est non nulle donc :

$$\begin{aligned}\beta_{\pm 1}^{1ss} &= \mp \frac{3}{\sqrt{30}} \beta_{xxx} \\ \beta_{\pm 1}^{3ss} &= \pm \frac{3}{2\sqrt{30}} \beta_{xxx} \\ \beta_{\pm 3}^{3ss} &= \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta_{xxx}\end{aligned}\tag{A.7}$$

A.2.2 Molécules de groupe de symétrie $\bar{4}3m - T_d$ (cubique)

Nous avons alors une seule composante indépendante, puisque $\beta_{xyz} = \beta_{yxz} = \beta_{zxy}$ sont les seules composantes non nulles. L'équation A.2 se réduit à :

$$\beta_{\pm 2}^{3ss} = \pm i\sqrt{3}\beta_{xyz}\tag{A.8}$$

A.3 Cas de l'hypothèse de Kleinman : tenseur complètement symétrique

Dans ce cas, les composantes sphériques du tenseur sont β_{1ss} et β_{3ss} . Leurs expressions en termes moléculaires sont ainsi :

$$\begin{aligned}\beta_0^{1ss} &= \sqrt{\frac{3}{5}}(\beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz}) \\ \beta_{\pm 1}^{1ss} &= \mp \sqrt{\frac{3}{10}}(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}) + i\sqrt{\frac{3}{10}}(\beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz}) \\ \beta_0^{3ss} &= \frac{1}{\sqrt{10}}[2\beta_{zzz} - 3(\beta_{zxx} + \beta_{zyy})] \\ \beta_{\pm 1}^{3ss} &= \pm \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{10}}(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} - 4\beta_{xzz}) - i\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{10}}(\beta_{yxx} + \beta_{yyy} - 4\beta_{yzz}) \\ \beta_{\pm 2}^{3ss} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(\beta_{zxx} - \beta_{zyy} \pm 2i\beta_{xyz}) \\ \beta_{\pm 3}^{3ss} &= \mp \frac{1}{2\sqrt{2}}(\beta_{xxx} - 3\beta_{xyy}) + i\frac{1}{2\sqrt{2}}(3\beta_{yxx} - \beta_{yyy})\end{aligned}\tag{A.9}$$

A nouveau, l'appartenance des molécules à certains groupes de symétrie entraîne

une simplification de ces expressions. Le résultat est identique aux cas général de l'HRS pour les groupes $\bar{6}m2 - D_{3h}$, $\infty m - C_{\infty v}$ et $\bar{4}3m - T_d$. Il faut spécifier les cas des molécules à transfert de charges bi-directionnel et des molécules du groupe $mm2 - C_{2v}$

Molécules planes à transfert de charges bi-directionnel selon x et y sans symétrie particulière

Avec les conditions supplémentaires, issues de l'hypothèse de Kleinman, que $\beta_{xyy} = \beta_{yxy}$ et que $\beta_{xxy} = \beta_{yxx}$, nous avons :

$$\begin{aligned}\beta_{\pm 1}^{1ss} &= \mp \frac{3}{\sqrt{30}} (\beta_{xxx} + \beta_{xyy}) + i \frac{3}{\sqrt{30}} (\beta_{yxx} + \beta_{yyy}) \\ \beta_{\pm 1}^{3ss} &= \pm \frac{3}{2\sqrt{30}} (\beta_{xxx} + \beta_{xyy}) - i \frac{3}{2\sqrt{30}} (\beta_{yxx} + \beta_{yyy}) \\ \beta_{\pm 3}^{3ss} &= \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{xxx} - 3\beta_{xyy}) + i \frac{1}{2\sqrt{2}} (3\beta_{yxx} - \beta_{yyy})\end{aligned}\quad (\text{A.10})$$

Molécules de groupe de symétrie $mm2 - C_{2v}$

De la même manière que précédemment, les composantes sphériques résultantes dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman sont :

$$\begin{aligned}\beta_{\pm 1}^{1ss} &= \mp \frac{3}{\sqrt{30}} (\beta_{xxx} + \beta_{xyy}) \\ \beta_{\pm 1}^{3ss} &= \pm \frac{3}{2\sqrt{30}} (\beta_{xxx} + \beta_{xyy}) \\ \beta_{\pm 3}^{3ss} &= \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{xxx} - 3\beta_{xyy})\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

Annexe B

Composantes sphériques du tenseur F pour exprimer I_{\parallel} et I_{\perp}

B.1 Détection à 90° et polarisation incidente linéaire en rotation d'angle 2ϕ (dans le cadre de l'hypothèse de Kleinman)

Rappelons le schéma de principe de l'expérience envisagée, la rotation de l'axe rapide de la lame demi onde de ϕ entraînant une rotation de la polarisation de 2ϕ :

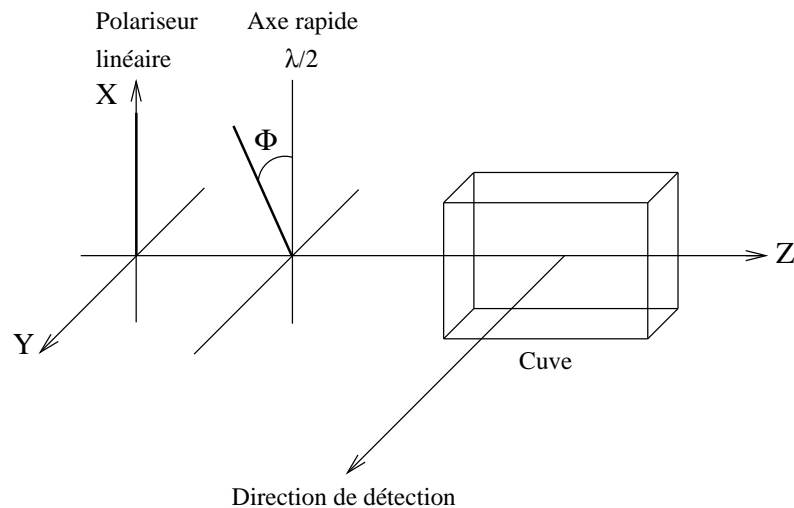


FIG. B.1 – Disposition du montage.

L'intensité diffusée en seconde harmonique est proportionnelle à $\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle$. Dans le

cadre de l'hypothèse de Kleinman, son expression est [Eq. (1.53)] :

$$\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle = \frac{1}{3} \|\beta^{J=1}\|^2 \|F^{J=1}\|^2 + \frac{1}{7} \|\beta^{J=3}\|^2 \|F^{J=3}\|^2 \quad (\text{B.1})$$

Nous cherchons dans le cas présent à exprimer les composantes $\|F^{J=1}\|^2$ et $\|F^{J=3}\|^2$ du tenseur relatif au champ en fonction ϕ pour deux directions de détection, i.e. X ou Z . La polarisation incidente se situant dans le plan (X, Y) , nous obtenons pour une direction de détection X (cf. Table A.1) :

$$\begin{aligned} F_{\pm 1}^1 &= \mp \sqrt{\frac{3}{10}} F_{XXX} + \frac{2i}{\sqrt{30}} F_{XXY} \mp \frac{1}{\sqrt{30}} F_{XYX} \\ F_{\pm 3}^3 &= \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} F_{XXX} + \frac{i}{\sqrt{2}} F_{XXY} \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} F_{XYX} \\ F_{\pm 1}^3 &= \pm \frac{3}{2\sqrt{30}} F_{XXX} - \frac{i}{\sqrt{30}} F_{XXY} \pm \frac{1}{2\sqrt{30}} F_{XYX} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Les composantes cartésiennes du tenseur F sont réelles puisque la polarisation incidente et la polarisation de détection sont linéaires. Ainsi, nous avons :

$$\begin{aligned} \|F^{J=1}\|_X^2 &= \frac{3}{5} F_{XXX}^2 + \frac{2}{5} F_{XXX} F_{XYX} + \frac{4}{15} F_{XXY}^2 + \frac{1}{15} F_{XYX}^2 \\ &\propto \frac{5 + 4 \cos 4\phi}{15} \\ \|F^{J=3}\|_X^2 &= \frac{2}{5} F_{XXX}^2 - \frac{9}{10} F_{XXX} F_{XYX} + \frac{16}{15} F_{XXY}^2 + \frac{4}{15} F_{XYX}^2 \\ &\propto \frac{5 + \cos 4\phi}{15} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Nous obtenons pour la direction de détection Z :

$$\begin{aligned} F_0^1 &= \frac{1}{\sqrt{15}} F_{ZXX} + \frac{1}{\sqrt{15}} F_{ZYY} \\ F_{\pm 2}^3 &= -\frac{1}{2\sqrt{3}} F_{ZXX} \pm \frac{i}{\sqrt{3}} F_{ZXY} + \frac{1}{2\sqrt{3}} F_{ZYY} \\ F_0^3 &= -\frac{1}{\sqrt{10}} F_{ZXX} - \frac{1}{\sqrt{10}} F_{ZYY} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Donc :

$$\begin{aligned}
\|F^{J=1}\|_Z^2 &= \frac{1}{15}(F_{ZXX} + F_{ZYY})^2 \\
&\propto \frac{1}{15} \\
\|F^{J=3}\|_Z^2 &= \frac{8}{30}F_{XX}^2 - \frac{4}{30}F_{ZXX}F_{ZYY} + \frac{2}{3}F_{ZXY}^2 + \frac{8}{30}F_{ZYY}^2 \\
&\propto \frac{4}{15}
\end{aligned} \tag{B.5}$$

B.2 Polarisation incidente verticale et détection suivant un angle Γ (hors Kleinman)

Dans le cadre général de la diffusion hyper-Rayleigh (hors Kleinman), le terme $\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle$ s'exprime comme [Eq (1.59)] :

$$\begin{aligned}
\langle p^{2\omega} p^{2\omega*} \rangle &= \frac{1}{3} \|\beta^{ss,J=1}\|^2 \|F^{ss,J=1}(E^\omega)\|^2 + \frac{1}{7} \|\beta^{ss,J=3}\|^2 \|F^{ss,J=3}(E^\omega)\|^2 \\
&+ \frac{1}{3} \|\beta^{ms,J=1}\|^2 \|F^{ms,J=1}(E^\omega)\|^2 + \frac{1}{5} \|\beta^{ms,J=2}\|^2 \|F^{ms,J=2}(E^\omega)\|^2 \\
&+ \frac{1}{3} \left[\left(\sum_{m'} \beta_{m'}^{ss,J=1} \beta_{m'}^{ms,J=1*} \right) \sum_m F_{-m}^{ss,J=1}(E^\omega) F_{-m}^{ms,J=1*}(E^\omega) \right. \\
&\left. + \left(\sum_{m'} \beta_{m'}^{ms,J=1} \beta_{m'}^{ss,J=1*} \right) \sum_m F_{-m}^{ms,J=1}(E^\omega) F_{-m}^{ss,J=1*}(E^\omega) \right] \tag{B.6}
\end{aligned}$$

En plus des termes $\|F^{J=1}\|^2 = \|F^{ss,J=1}\|^2$ et $\|F^{J=3}\|^2 = \|F^{ss,J=3}\|^2$ apparaissent dans cette équation des termes supplémentaires, $\|F^{ms,J=1}\|^2$, $\|F^{ms,J=2}\|^2$ et les termes croisés $\sum_m F_{-m}^{ss,J=1} F_{-m}^{ms,J=1*}$ et $\sum_m F_{-m}^{ms,J=1} F_{-m}^{ss,J=1*}$, dont il faut déterminer les expressions. L'analyse effectuée au paragraphe 4.2.4 nous a permis de montrer que I_{\parallel} et I_{\perp} sont indépendants de l'angle de détection. Les expressions obtenues dans le paragraphe précédent pour $\|F^{ss,J=1}\|^2$ et $\|F^{ss,J=3}\|^2$ demeurent donc valides.

I_{\parallel} correspond à une polarisation incidente suivant X et une détection suivant X . Alors, seuls les termes $\|F^{ss,J=1}\|^2$ et $\|F^{ss,J=3}\|^2$ sont non nuls et nous obtenons une expression identique à la relation (B.3) en posant $\phi = 0$:

$$\begin{aligned}
\|F^{ss,J=1}\|_X^2 &\propto \frac{3}{5} \\
\|F^{ss,J=3}\|_X^2 &\propto \frac{2}{5}
\end{aligned} \tag{B.7}$$

I_\perp correspond à une polarisation incidente suivant X et une détection suivant Z .
Alors :

$$\begin{aligned}
F_0^{ss,1} &= \frac{1}{\sqrt{15}} F_{ZXX} \\
F_0^{ms,1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} F_{ZXX} \\
F_{\pm 2}^{ms,2} &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}} F_{ZXX} \\
F_{\pm 2}^{ss,3} &= -\frac{1}{2\sqrt{3}} F_{ZXX} \\
F_0^{ss,3} &= -\frac{1}{\sqrt{10}} F_{ZXX}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

Puisque $\|F_{ZXX}\|^2 = (E^\omega)^4$, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\|F^{ss,J=1}\|_Z^2 &\propto \frac{1}{15} \\
\|F^{ms,J=1}\|_Z^2 &\propto \frac{1}{3} \\
\|F^{ms,J=2}\|_Z^2 &\propto \frac{1}{3} \\
\|F^{ss,J=3}\|_Z^2 &\propto \frac{4}{15} \\
\left(\sum_m F_{-m}^{ss,J=1} F_{-m}^{ms,J=1*} \right)_Z &= \left(\sum_m F_{-m}^{ms,J=1} F_{-m}^{ss,J=1*} \right)_Z \propto \frac{1}{\sqrt{45}}
\end{aligned} \tag{B.9}$$

Annexe C

Vecteur et Matrices de Jones

TAB. C.1 – Vecteurs de Jones

Etat de polarisation	Représentation temporelle	Vecteur de Jones
Rectiligne // Ox	$\begin{cases} E_x(t) = E_{0x} \cos \omega t \\ E_y(t) = 0 \end{cases}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Rectiligne // Oy	$\begin{cases} E_x(t) = 0 \\ E_y(t) = E_{0y} \cos \omega t \end{cases}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Rectiligne à $\pm 45^\circ$	$\begin{cases} E_x(t) = E_0 \cos \omega t \\ E_y(t) = E_0 \cos \omega t \end{cases}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$
Circulaire $\begin{cases} \text{droite} & + \\ \text{gauche} & - \end{cases}$	$\begin{cases} E_x(t) = E_0 \cos \omega t \\ E_y(t) = \pm E_0 \sin \omega t \end{cases}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}$
Elliptique	$\begin{cases} E_x(t) = E_0 \cos \omega t \\ E_y(t) = E_0 \cos (\omega t - \varphi) \end{cases}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cos \nu \\ \sin \nu e^{i\varphi} \end{bmatrix}$

TAB. C.2 – Matrice de Jones pour les principaux élément optiques

Polariseur linéaire d'orientation α	Polariseur linéaire dichroïque d'orientation α
$\begin{bmatrix} \cos^2 \alpha & \cos \alpha \sin \alpha \\ \cos \alpha \sin \alpha & \sin^2 \alpha \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} P_1 \cos^2 \alpha + P_2 \sin^2 \alpha & (P_1 - P_2) \cos \alpha \sin \alpha \\ (P_1 - P_2) \cos \alpha \sin \alpha & P_1 \sin^2 \alpha + P_2 \cos^2 \alpha \end{bmatrix}$
Polariseur elliptique	Polariseur elliptique dichroïque
$\begin{bmatrix} \cos^2 \nu & e^{-i\varphi} \cos \nu \sin \nu \\ e^{i\varphi} \cos \nu \sin \nu & \sin^2 \nu \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} P_1 \cos^2 \nu + P_2 \sin^2 \nu & (P_1 - P_2) e^{-i\varphi} \cos \nu \sin \nu \\ (P_1 - P_2) e^{i\varphi} \cos \nu \sin \nu & P_1 \sin^2 \nu + P_2 \cos^2 \nu \end{bmatrix}$
Biréfringent linéaire d'orientation α	Biréfringent elliptique
$\begin{bmatrix} \cos^2 \alpha e^{i\frac{\delta}{2}} + \sin^2 \alpha e^{-i\frac{\delta}{2}} & i \sin \frac{\delta}{2} \sin 2\alpha \\ i \sin \frac{\delta}{2} \sin 2\alpha & \sin^2 \alpha e^{i\frac{\delta}{2}} + \cos^2 \alpha e^{-i\frac{\delta}{2}} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \cos^2 \nu e^{i\frac{\delta}{2}} + \sin^2 \nu e^{-i\frac{\delta}{2}} & i \sin \frac{\delta}{2} \sin 2\nu e^{-i\varphi} \\ i \sin \frac{\delta}{2} \sin 2\nu e^{i\varphi} & \sin^2 \nu e^{i\frac{\delta}{2}} + \cos^2 \nu e^{-i\frac{\delta}{2}} \end{bmatrix}$

Annexe D

Propagation de l'erreur

D.1 Cas d'une variable à une dimension

Il s'agit de propager l'erreur commise sur une variable X d'entrée vers une variable Y de sortie, ces deux variables étant liées par la fonction f , i.e. $Y = f(X)$. La figure D.1 illustre cette situation où la variable X est distribuée suivant la loi normale de moyenne μ_X et d'écart-type σ_X .

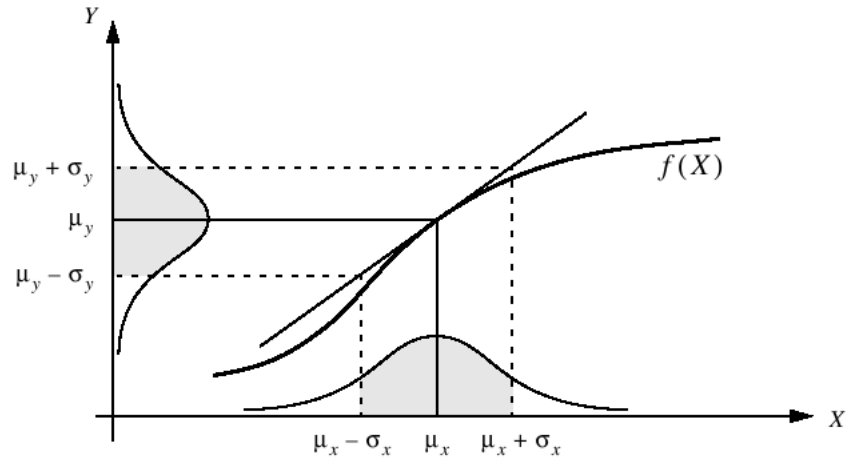


FIG. D.1 – Propagation de l'erreur pour un cas non linéaire à une variable.

La propagation de cette distribution Gaussienne via la fonction non linéaire $f(X)$ implique une distortion de la distribution résultante, qui n'est alors plus Gaussienne. Cependant, en effectuant un développement limité en série de Taylor au premier ordre de $f(X)$, autour de la valeur $X = \mu_X$:

$$Y \simeq f(\mu_X) + \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{X=\mu_X} (X - \mu_X) \quad (\text{D.1})$$

qui correspond à l'approximation linéaire représenté sur la figure D.1, nous obtenons une distribution normale de Y . Les paramètres de cette distribution sont :

$$\mu_Y = f(\mu_X) \quad (\text{D.2})$$

$$\sigma_Y = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{X=\mu_X} \sigma_X \quad (\text{D.3})$$

Il s'agit maintenant de généraliser les équations D.2 et D.4 au cas à d'une variable multi-dimensionnelle.

D.2 Cas d'une variable multi-dimensionnelle

Considérons la fonction à plusieurs variables $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Les X_i sont les variables d'entrée, dont les distributions Gaussiennes ont pour paramètres μ_i et σ_i , et Y est approximée par son développement en série de Taylor autour de $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$:

$$Y \simeq f(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n) + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n) \right] (X_i - \mu_i) \quad (\text{D.4})$$

cette équation étant de la forme $Y \simeq a_0 + \sum a_i (X_i - \mu_i)$ avec :

$$a_0 = f(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n) \quad (\text{D.5})$$

$$a_i = \frac{\partial f}{\partial X_i} (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n) \quad (\text{D.6})$$

Cette approximation est linéaire et la distribution de Y est donc Gaussienne. Nous devons déterminer les paramètres μ_Y et σ_Y de cette distribution. Ainsi :

$$\begin{aligned} \mu_Y = E[Y] &= E \left[a_0 + \sum_i a_i (X_i - \mu_i) \right] \\ &= E[a_0] + \sum_i E[a_i X_i] - E[a_i \mu_i] \\ &= a_0 + \sum_i a_i \mu_i - a_i \mu_i \\ &= a_0 \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Donc :

$$\mu_Y = f(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n) \quad (\text{D.8})$$

De même :

$$\begin{aligned} \sigma_Y^2 = E[(Y - \mu_Y)^2] &= E\left[\left(\sum_i a_i (X_i - \mu_i)\right)^2\right] \\ &= E\left[\sum_i a_i (X_i - \mu_i) \sum_j a_j (X_j - \mu_j)\right] \\ &= E\left[\sum_i a_i^2 (X_i - \mu_i)^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} a_i a_j (X_i - \mu_i) (X_j - \mu_j)\right] \\ &= \sum_i a_i^2 E[(X_i - \mu_i)^2] + \sum_i \sum_{j \neq i} a_i a_j E[(X_i - \mu_i) (X_j - \mu_j)] \\ &= \sum_i a_i^2 \sigma_i^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} a_i a_j \sigma_{ij} \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Donc

$$\sigma_Y^2 = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right)^2 \sigma_i^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right) \sigma_{ij} \quad (\text{D.10})$$

D.3 Généralisation et expression matricielle de la propagation de l'erreur

Nous considérons maintenant les deux fonctions $Y_1 = f_1(X_1, X_2, \dots, X_n)$ et $Y_2 = f_2(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Nous pouvons obtenir les paramètres μ_{Y_1} et $\sigma_{Y_1}^2$ (identiquement μ_{Y_2} et $\sigma_{Y_2}^2$) en utilisant les équations D.8 et D.10. La nouveauté consiste à déterminer la covariance entre les variables Y_1 et Y_2 c'est-à-dire $\sigma_{Y_1 Y_2} = E[(Y_1 - \mu_{Y_1})(Y_2 - \mu_{Y_2})]$:

$$\begin{aligned}
\sigma_{Y_1 Y_2} &= E[(Y_1 - \mu_{Y_1})(Y_2 - \mu_{Y_2})] \\
&= E[Y_1 Y_2] - E[Y_1] E[Y_2] \\
&= E\left[\left(\mu_{Y_1} + \sum \frac{\partial f_1}{\partial X_i} (X_i - \mu_i)\right) \cdot \left(\mu_{Y_2} + \sum \frac{\partial f_2}{\partial X_j} (X_j - \mu_j)\right)\right] - \mu_{Y_1} \mu_{Y_2}
\end{aligned} \tag{D.11}$$

En développant cette expression :

$$\begin{aligned}
\sigma_{Y_1 Y_2} &= \mu_{Y_1} \mu_{Y_2} + \mu_{Y_2} \sum \frac{\partial f_1}{\partial X_i} E[X_i] - \mu_{Y_2} \sum \frac{\partial f_1}{\partial X_i} E[\mu_i] \\
&\quad + \mu_{Y_1} \sum \frac{\partial f_2}{\partial X_i} E[X_i] - \mu_{Y_1} \sum \frac{\partial f_2}{\partial X_i} E[\mu_i] + E\left[\sum \frac{\partial f_1}{\partial X_i} \frac{\partial f_2}{\partial X_i} (X_i - \mu_i)^2\right. \\
&\quad \left.+ \sum \sum_{i \neq j} \frac{\partial f_1}{\partial X_i} \frac{\partial f_2}{\partial X_j} (X_i - \mu_i)(X_j - \mu_j)\right] - \mu_{Y_1} \mu_{Y_2} \\
&= \sum \frac{\partial f_1}{\partial X_i} \frac{\partial f_2}{\partial X_i} E[(X_i - \mu_i)^2] + \sum \sum_{i \neq j} \frac{\partial f_1}{\partial X_i} \frac{\partial f_2}{\partial X_j} E[(X_i - \mu_i)(X_j - \mu_j)]
\end{aligned} \tag{D.12}$$

Donc

$$\sigma_{Y_1 Y_2} = \sum \frac{\partial f_1}{\partial X_i} \frac{\partial f_2}{\partial X_i} \sigma_i^2 + \sum \sum_{i \neq j} \frac{\partial f_1}{\partial X_i} \frac{\partial f_2}{\partial X_j} \sigma_{ij}^2 \tag{D.13}$$

Il nous faut maintenant reformuler les équations D.10 et D.13 en utilisant le formalisme matriciel. Pour cela, nous introduisons la matrice Jacobienne $[F]$:

$$[F(X_1, X_2, \dots, X_n)] = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial X_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial X_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial X_1} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial X_n} \end{bmatrix} \tag{D.14}$$

Les covariances entre les variables d'entrée X_1, X_2, \dots, X_n sont contenues dans la matrice de covariance $[C_X]$:

$$[C_X] = \begin{bmatrix} \sigma_{X_1}^2 & \sigma_{X_1 X_2} & \cdots & \sigma_{X_1 X_n} \\ \sigma_{X_2 X_1} & \sigma_{X_2}^2 & \cdots & \sigma_{X_2 X_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sigma_{X_n X_1} & \sigma_{X_n X_2} & \cdots & \sigma_{X_n}^2 \end{bmatrix} \quad (D.15)$$

Les covariances entre les variables de sortie sont quant à elles contenues dans $[C_Y]$:

$$[C_Y] = \begin{bmatrix} \sigma_{Y_1}^2 & \sigma_{Y_1 Y_2} \\ \sigma_{Y_2 Y_1} & \sigma_{Y_2}^2 \end{bmatrix} \quad (D.16)$$

$[C_Y]$ s'obtient en fonction de $[C_X]$ suivant la relation matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{Y_1}^2 & \sigma_{Y_1 Y_2} \\ \sigma_{Y_2 Y_1} & \sigma_{Y_2}^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial X_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial X_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial X_1} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial X_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{X_1}^2 & \sigma_{X_1 X_2} & \cdots & \sigma_{X_1 X_n} \\ \sigma_{X_2 X_1} & \sigma_{X_2}^2 & \cdots & \sigma_{X_2 X_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sigma_{X_n X_1} & \sigma_{X_n X_2} & \cdots & \sigma_{X_n}^2 \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial X_1} & \frac{\partial f_1}{\partial X_n} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_2}{\partial X_1} & \frac{\partial f_2}{\partial X_n} \end{bmatrix} \quad (D.17)$$

Soit donc :

$$[C_Y] = [F] [C_X] [F]^T \quad (D.18)$$

L'expression de $[C_X]$ en fonction de $[C_Y]$ s'obtient donc en inversant l'équation précédente :

$$[C_X] = \left([F]^T [F] \right)^{-1} [F]^T [C_Y] [F] \left([F]^T [F] \right)^{-1} \quad (D.19)$$

Annexe E

Fonctions utilisées dans l'étalonnage des lames de phase au moyen de la lame de quartz référence

E.1 Fonctions \mathcal{F} relatives à l'étalonnage de la lame quart d'onde d'entrée

Du fait de la rotation du polariseur de sortie, P2, il y a trois composantes harmoniques, A_0^e , $A_{2\alpha_p}^e$ et $B_{2\alpha_p}^e$ dans l'équation (3.46). Les cinq fonctions \mathcal{F}_l correspondant à la composante A_0^e sont :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_1(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= K (|a|^2 + |b|^2) \left[1 + 2 \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \left(\sin^2 \frac{\delta_e}{2} \sin^2 2\epsilon_e + \cos^2 \frac{\delta_e}{2} \right) \right] \\ \mathcal{F}_2(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -4K (|a|^2 - |b|^2) \sin \frac{\delta_e}{2} \cos 2\epsilon_e \sin \frac{\delta_e}{2} \sin 2\epsilon_e \\ \mathcal{F}_3(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= 4K (|a|^2 - |b|^2) \sin \frac{\delta_e}{2} \cos 2\epsilon_e \cos \frac{\delta_e}{2} \\ \mathcal{F}_4(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= 2K (|a|^2 + |b|^2) \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \left(\sin^2 \frac{\delta_e}{2} \sin^2 2\epsilon_e - \cos^2 \frac{\delta_e}{2} \right) \\ \mathcal{F}_5(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -K (|a|^2 + |b|^2) \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \sin \delta_e \sin 2\epsilon_e\end{aligned}\tag{E.1}$$

où K est un facteur proportionnel à $d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4$ et où (a, b) sont définis dans l'équation (3.31). La correspondance entre les indices (k, n) de l'équation (3.46) et les indices l des équations (E.1) à (E.4) est donnée dans la table 3.3 du chapitre 3.

Le terme $A_{2\alpha_p}^e$ est constitué des cinq fonctions suivantes :

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_6(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= K \left\{ (ab^* + a^*b) \left(\cos^2 \delta_e + 2 \cos \delta_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e - \sin^2 \delta_e \sin^2 2\epsilon_e \right) \right. \\
&\quad \left. - 2i(ab^* - a^*b) \left[\sin \delta_e \sin 2\epsilon_e \left(\cos \delta_e + \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right) \right] \right\} \\
\mathcal{F}_7(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= 2K \left\{ (ab^* + a^*b) \left[\sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \left(\cos \delta_e + \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right) \right] \right. \\
&\quad \left. - i(ab^* - a^*b) \left(\sin \delta_e \sin 2\epsilon_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right) \right\} \\
\mathcal{F}_8(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -2K \left\{ (ab^* + a^*b) \left(\sin \delta_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \sin 2\epsilon_e \cos^2 2\epsilon_e \right) \right. \\
&\quad \left. + i(ab^* - a^*b) \left(\cos \delta_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e + \sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e \right) \right\} \\
\mathcal{F}_9(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= K(ab^* + a^*b) \left(\sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e \right) \\
\mathcal{F}_{10}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -iK(ab^* - a^*b) \left(\sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e \right) \tag{E.2}
\end{aligned}$$

Les cinq fonctions \mathcal{F} de $B_{2\alpha_p}^e$ sont :

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{11}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -iK \left\{ (ab^* - a^*b) \left(\cos^2 \delta_e + 2 \cos \delta_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e - \sin^2 \delta_e \sin^2 2\epsilon_e \right) \right. \\
&\quad \left. - 2i(ab^* + a^*b) \left[\sin \delta_e \sin 2\epsilon_e \left(\cos \delta_e + \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right) \right] \right\} \\
\mathcal{F}_{12}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -2iK \left\{ (ab^* - a^*b) \left[\sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \left(\cos \delta_e + \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right) \right] \right. \\
&\quad \left. - i(ab^* + a^*b) \left(\sin \delta_e \sin 2\epsilon_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e \right) \right\} \\
\mathcal{F}_{13}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= 2iK \left\{ (ab^* - a^*b) \left(\sin \delta_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \sin 2\epsilon_e \cos^2 2\epsilon_e \right) \right. \\
&\quad \left. + i(ab^* + a^*b) \left(\cos \delta_e \sin^2 \frac{\delta_e}{2} \cos^2 2\epsilon_e + \sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e \right) \right\} \tag{E.3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{14}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -iK(ab^* - a^*b) \left(\sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e \right) \\
\mathcal{F}_{15}(\delta_e, \epsilon_e, a, b) &= -K(ab^* + a^*b) \left(\sin^4 \frac{\delta_e}{2} \cos^4 2\epsilon_e \right)
\end{aligned} \tag{E.4}$$

E.2 Fonctions \mathcal{G} relatives à l'étalonnage de la lame quart d'onde de sortie

Rappelons que nous avons posé [Eq. (3.56)] :

$$\begin{aligned}
a_e &= -a(B_e^* + iA_e)^2 \\
b_e &= -b(B_e^* - iA_e)^2
\end{aligned}$$

Par ailleurs, les quantités suivantes apparaissent dans les expressions des fonctions \mathcal{G}_l :

$$\begin{aligned}
|a_e|^2 + |b_e|^2 &= (|a|^2 + |b|^2) [(|A_e|^2 + |B_e|^2)^2 - (A_e B_e - A_e^* B_e^*)^2] \\
&\quad + 2i(|a|^2 - |b|^2) [(|A_e|^2 + |B_e|^2)(A_e B_e - A_e^* B_e^*)] \\
|a_e|^2 - |b_e|^2 &= (|a|^2 - |b|^2) [(|A_e|^2 + |B_e|^2)^2 - (A_e B_e - A_e^* B_e^*)^2] \\
&\quad + 2i(|a|^2 + |b|^2) [(|A_e|^2 + |B_e|^2)(A_e B_e - A_e^* B_e^*)] \\
a_e b_e^* + a_e^* b_e &= (ab^* + a^*b) [(|B_e|^2 - |A_e|^2)^2 - (A_e B_e + A_e^* B_e^*)^2] \\
&\quad + 2i(ab^* - a^*b) [(|B_e|^2 - |A_e|^2)(A_e B_e + A_e^* B_e^*)] \\
a_e b_e^* - a_e^* b_e &= (ab^* - a^*b) [(|B_e|^2 - |A_e|^2)^2 - (A_e B_e + A_e^* B_e^*)^2] \\
&\quad + 2i(ab^* + a^*b) [(|B_e|^2 - |A_e|^2)(A_e B_e + A_e^* B_e^*)]
\end{aligned} \tag{E.5}$$

La fonction \mathcal{G}_0 est identique à A_0^s [Eq. (3.59)] :

$$\mathcal{G}_0(a_e, b_e) = K(|a_e|^2 + |b_e|^2) \tag{E.6}$$

où K est un facteur proportionnel à $d_{11}^2 |E_\omega^Y|^4$. Cette fonction étant indépendante de la lame de sortie, elle est exclue de la procédure d'étalonnage.

La première composante harmonique, $A_{2\alpha_p}^s$, est composée de cinq fonctions telles

que :

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_1(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= K \left[(a_e b_e^* + a_e^* b_e) \left(\cos^2 \frac{\delta_s}{2} - \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \sin^2 2\epsilon_s \right) \right. \\
&\quad \left. + i(a_e b_e^* - a_e^* b_e) \sin \delta_s \sin 2\epsilon_s \right] \\
\mathcal{G}_2(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= -K(|a_e|^2 - |b_e|^2) \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \sin 4\epsilon_s \\
\mathcal{G}_3(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= -K(|a_e|^2 - |b_e|^2) \sin \delta_s \cos 2\epsilon_s \\
\mathcal{G}_4(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= K(a_e b_e^* + a_e^* b_e) \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \cos^2 2\epsilon_s \\
\mathcal{G}_5(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= -iK(a_e b_e^* - a_e^* b_e) \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \cos^2 2\epsilon_s
\end{aligned} \tag{E.7}$$

$B_{2\alpha_p}^s$ est composées de :

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_6(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= K \left[(a_e b_e^* + a_e^* b_e) \sin \delta_s \sin 2\epsilon_s \right. \\
&\quad \left. - i(a_e b_e^* - a_e^* b_e) \left(\cos^2 \frac{\delta_s}{2} - \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \sin^2 2\epsilon_s \right) \right] \\
\mathcal{G}_7(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= K(|a_e|^2 - |b_e|^2) \sin \delta_s \cos 2\epsilon_s \\
\mathcal{G}_8(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= -K(|a_e|^2 - |b_e|^2) \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \sin 4\epsilon_s \\
\mathcal{G}_9(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= iK(a_e b_e^* - a_e^* b_e) \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \cos^2 2\epsilon_s \\
\mathcal{G}_{10}(\delta_s, \epsilon_s, a_e, b_e) &= K(a_e b_e^* + a_e^* b_e) \sin^2 \frac{\delta_s}{2} \cos^2 2\epsilon_s
\end{aligned} \tag{E.8}$$

La correspondance entre les indices (k, n) de l'équation (3.59) et les indices l des équations (E.7) à (E.8) est donnée dans la table 3.5 du chapitre 3.

L'optimisation de la procédure d'étalonnage évoquée dans le chapitre 3 aboutit à la réduction du nombre de fonctions \mathcal{G}_l réellement utilisées, qui passe ainsi de dix à six. Les équations rejetées sont \mathcal{G}_2 , \mathcal{G}_3 , \mathcal{G}_7 et \mathcal{G}_8 , qui dépendent du terme $|a_e|^2 - |b_e|^2$. Les équations (E.5) montrent que les fonctions utilisées pour l'étalonnage ne dépendent pas du terme $|a|^2 - |b|^2$ dont la valeur est théoriquement nulle, d'après le choix qui a été fait de l'épaisseur e de la lame de quartz.

Principaux symboles et notations

Γ	Angle de détection
ν	Angle diagonal
α	Azimut
δ	Déphasage entre modes de polarisation
ϵ	Ellipticité d'un mode de polarisation
σ	Écart-type
$Y_m^J(\theta, \varphi)$	Harmonique sphérique
$C_m^J(\theta, \varphi)$	Harmonique sphérique réduite
$[Cov(I)]$	Matrice de covariance
$[J]$	Matrice de Jones
μ	Moment dipolaire propre
$Cond(X)$	Nombre de conditionnement de la matrice $[X]$
$\ X\ _2$	Norme Euclidienne de la matrice $[X]$
\mathbf{p}	Polarisation moléculaire
$\rho(\lambda)$	Pouvoir rotatoire à la longueur d'onde λ
β	Tenseur d'hyper-polarisabilité
γ	Tenseur de seconde hyper-polarisabilité
\mathbf{V}_J	Vecteur de Jones
$\mathbf{P}_{2\omega}$	Vecteur polarisation non linéaire

Remarque Soit $[X]$ une matrice complexe. Par convention, dans le document nous définissons :

- $[X]^*$, la matrice conjuguée complexe de $[X]$
- $[X]^T$, la matrice transposée de $[X]$
- $[X]^\dagger$, la matrice transposée conjuguée complexe de $[X]$, telle que $[X]^\dagger = ([X]^*)^T$

Bibliographie

- [1] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, et P. S. Pershan, "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric," *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 6, pp. 1918–1939, 1962.
- [2] G. Boulon, "Cristaux et optique laser non linéaires," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. AF3278, 2006.
- [3] R. M. de Ridder, A. Driessen, E. Rikkers, P. V. Lambeck, et M. B. Diemeer, "Design and fabrication of electro-optic polymer modulators and switches," *Optical Materials*, vol. 12, pp. 205–214, 1999.
- [4] W. Shi, Y. J. Ding, C. Fang, Q. Pan, et Q. Gu, "Single-mode rib polymer waveguides and electro-optic polymer waveguide switches," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 38, no. 6, pp. 361–371, 2002.
- [5] S. Lee, S. W. Ahn, et S. Y. Shin, "Electro-optic polymer digital optical switch with photobleached waveguides and a self-aligned electrode," *Optics Communications*, vol. 138, no. 4, pp. 298–300, 1997.
- [6] S. W. Ahn, S. Y. Shin, et S. Lee, "Polymeric digital optical modulator based on asymmetric branch," *Electronics Letters*, vol. 37, no. 3, pp. 172–174, 2001.
- [7] S.-S. Lee, S. Garner, W. H. Steier, et S.-Y. Shin, "Integrated optical polarization splitter based on photobleaching-induced birefringence in azo dye polymers," *Appl. Opt.*, vol. 38, pp. 530–533, 1999.
- [8] D. Sun, X. Lu, D. An, J. Taboada, L. Sun, Q. Zhou, J. Maki, S. Tang, et R. T. Chen, "High-performance unidirectional electrooptic modulator based on polymeric highly multi-mode waveguides," *Optics Laser Technology*, vol. 30, no. 8, pp. 481–489, 1998.
- [9] Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, et W. H. Steier, "Low (sub-1-volt) halfwave voltage polymeric electro-optic modulators achieve

- ved by controlling chromophore shape," *Science*, vol. 288, no. 5463, pp. 119–122, 2000.
- [10] J. J. Ju, J. Kim, J. Y. Do, M. S. Kim, S. K. Park, S. Park, et M. H. Lee, "Second-harmonic generation in periodically poled nonlinear polymer waveguides," *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 1, pp. 89–91, 2004.
 - [11] M. S. Kim, J. J. Ju, S. K. Park, J. Y. Do, et M. H. Lee, "Evaluation of nonlinear optical polymers for second-harmonic generation : toward the balance of absorption and nonlinearity against intrinsic trade-off," *Chemical Physics Letters*, vol. 417, no. 1-3, pp. 277–281, 2006.
 - [12] S. Bidault, J. Gouya, S., et J. Zyss, "Encoding multipolar polarization patterns by optical poling in polymers : towards nonlinear optical memories," *Opt. Express*, vol. 13, no. 2, pp. 505–510, 2005.
 - [13] D. Gindre, A. Boeglin, A. Fort, L. Mager, et K. D. Dorkenoo, "Rewritable optical data storage in azobenzene copolymers," *Opt. Express*, vol. 14, no. 21, pp. 9896–9901, 2006.
 - [14] D. Gindre, I. Ka, A. Boeglin, A. Fort, et K. D. Dorkenoo, "Image storage through gray-scale encoding of second harmonic signals in azo-dye copolymers," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 9, p. 094103, 2007.
 - [15] B. F. Levine et C. G. Bethea, "Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 63, no. 6, pp. 2666–2682, 1975.
 - [16] J. L. Oudar et D. S. Chemla, "Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 66, no. 6, pp. 2664–2668, 1977.
 - [17] K. D. Singer et A. F. Garito, "Measurements of molecular second order optical susceptibilities using dc induced second harmonic generation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 7, pp. 3572–3580, 1981.
 - [18] R. Terhune, P. Maker, et C. Savage, "Measurements of non-linear light scattering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, pp. 681–684, 1965.
 - [19] G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. van Hulst, et B. Bölger, "Determination of hyperpolarizability tensor components by depolarized hyper rayleigh scattering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 7, pp. 999–1002, 1993.
 - [20] V. Ostroverkhov, R. G. Petschek, K. D. Singer, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, S.-X. Wang, et L. C. Chien, "Measurements of the hyperpolarizability tensor by means of hyper-rayleigh scattering," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17, pp. 1531–1542, 2000.

- [21] J. Giordmaine, "Nonlinear optical properties of liquid," *Phys. Rev.*, vol. 138, pp. A1599–A1606, 1965.
- [22] M. Kauranen et A. Persoons, "Theory of polarisation measurements of second-order non-linear light scattering," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, pp. 3445–3456, 1996.
- [23] J. Hwang, B. Park, H. J. Chang, et J. W. Wu, "Unique determination of the hyperpolarizability tensor ratio through depolarized hyper-rayleigh scattering under an external electric field," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, pp. 1620–1626, 2002.
- [24] S. Brasselet et J. Zyss, "Multipolar molecules and multipolar fields : probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 257–288, 1998.
- [25] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, et J. C. Decius, "Theory of hyper-raman effects (nonlinear inelastic light scattering) : Selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, pp. 4083–4095, 1965.
- [26] D. L. Andrews et T. Thirunamachandran, "On three-dimensional rotational averages," *J. Chem. Phys.*, vol. 67, pp. 5026–5033, 1977.
- [27] J. Jerphagnon, D. Chemla, et R. Bonneville, "The description of the physical properties of condensed matter using irreducible tensors," *Advances in Physics*, vol. 27, pp. 609–650, 1978.
- [28] T. Kahan, *Théorie des groupes en physique classique et quantique*, vol. 1. Editions Dunod Paris, 1960.
- [29] M. Rose, *Elementary theory of angular momentum*. Dover Publications Inc, 1957.
- [30] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, et F. Laloë, *Mécanique quantique*. Hermann, 1973.
- [31] E. Wigner, *Group theory*. Academic Press, New York, 1959.
- [32] J. Zyss, "Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics : From dipolar to octupolar molecules and materials," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 9, pp. 6583–6599, 1993.
- [33] D. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarisation in optical media," *Phys. Rev.*, vol. 126, pp. 1977–1979, 1962.
- [34] S. Brasselet, *Processus multipolaires en optique non-linéaire dans les milieux moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, 1998.
- [35] S. F. Hubbard, R. G. Petschek, K. D. Singer, N. D. Sidocky, C. Hudson, L. C. Chien, C. C. Henderson, et P. A. Cahill, "Measurements of kleinman-disallowed hyperpolarisability in conjugated chiral molecules," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, no. 1, pp. 289–301, 1998.

- [36] P. D. Maker, "Spectral broadening of elastic second-harmonic light scattering in liquids," *Phys. Rev. A*, vol. 1, pp. 923–951, 1970.
- [37] R. Bersohn, Y. Pao, et H. L. Frisch, "Double-quantum light scattering by molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 45, pp. 3184–3198, 1966.
- [38] W. McClain, "Polarization dependence of three-photon phenomena for randomly oriented molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, pp. 2264–2272, 1972.
- [39] G. Stokes, "On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources," *Trans Cambridge Phil. Soc.*, vol. 9, pp. 339–416, 1852.
- [40] H. Poincaré, *Théorie mathématique de la lumière*, vol. 2. Gauthiers-Villard, 1892.
- [41] R. Jones, "A new calculus for the treatment of optical systems. i. description and discussion of the calculus," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, pp. 488–493, 1941.
- [42] R. Jones, "A new calculus for the treatment of optical systems. ii. proof of three general equivalence theorems," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, pp. 493–499, 1941.
- [43] R. Jones, "New calculus for the treatment of optical systems. iii. the sohncke theory of optical activity," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, pp. 500–503, 1941.
- [44] R. Jones, "A new calculus for the treatment of optical systems. iv," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 32, pp. 486–493, 1942.
- [45] R. Jones, "A new calculus for the treatment of optical systems. v. a more general formulation, and description of another calculus," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 37, pp. 107–110, 1947.
- [46] R. Jones, "A new calculus for the treatment of optical systems. vi. experimental determination of the matrix," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 37, pp. 110–112, 1947.
- [47] R. Jones, "New calculus for the treatment of optical systems. vii. properties of the n-matrices," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, pp. 671–684, 1948.
- [48] R. Jones, "New calculus for the treatment of optical systems. viii. electromagnetic theory," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 46, pp. 126–131, 1956.
- [49] H. Mueller, "The foundation of optics," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, p. 661, 1948.
- [50] J. Nougier, *Méthodes de calcul numérique*. Editions Masson, 1981.
- [51] G. Golub et C. V. Loan, *Matrix computations*. The Johns Hopkins University Press, 3 ed., 1996.
- [52] E. Issacson et H. Keller, *Analysis of numerical methods*. John Wiley and Sons, 1966.

- [53] M. Smith, "Optimization of a dual-rotating-retarder mueller matrix polarimeter," *Appl. Opt.*, vol. 41, pp. 2488–2493, 2002.
- [54] P. Lemaillet, F. Pellen, S. Rivet, B. LeJeune, et J. Cariou, "Optimization of a dual-rotating-retarder polarimeter designed for hyper-rayleigh scattering," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 24, pp. 609–614, 2007.
- [55] J. Delmas, *Introduction aux probabilités*. Ed. Ellipses, 1993.
- [56] J. Tyo, "Noise equalisation in stokes parameter images obtained by use of variable-retardance polarimeters," *Opt. Lett.*, vol. 25, pp. 1198–1200, 2000.
- [57] D. Sabatke, M. Descour, E. Dereniak, W. Sweatt, S. Kemme, et G. Phipps, "Optimization of retardance for a complete stokes polarimeter," *Opt. Lett.*, vol. 25, pp. 802–804, 2000.
- [58] B. Boulbry, B. LeJeune, B. Bousquet, F. Pellen, J. Cariou, et J. Lotrian, "Error analysis and calibration of a spectroscopic mueller matrix polarimeter using a short pulse laser source," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 1563–1573, 2002.
- [59] B. Boulbry, *Mise en place d'un polarimètre de Mueller achromatique dans le domaine du visible en régime laser impulsif*. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2002.
- [60] B. H. Kolner, "Intensity noise enhancement in the half wave/polarizer attenuator," *Opt. Letters*, vol. 16, pp. 784–786, 1991.
- [61] J. M. Bennet, *Handbook of optics*. Édition Mc Graw-Hill, New York, 1995.
- [62] B. Boulbry, B. LeJeune, F. Pellen, , J. Cariou, et J. Lotrian, "Identification of error parameters and calibration of a double-crystal birefringent waveplate with a broadband spectral light source," *J. Phys. D : Applied Phys.*, vol. 35, pp. 2508–2515, 2002.
- [63] D. B. Chenault et R. A. Chipman, "Measurements of linear diattenuation and linear retardance spectra with a rotating sample spectropolarimeter," *Applied Optics*, vol. 32, pp. 3513–3519, 1993.
- [64] R. M. A. Azzam et N. M. Bashara, "Analysis of systematic errors in rotating-analyzer ellipsometers," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 64, pp. 1459–1469, 1974.
- [65] P. S. Hauge, "Mueller matrix ellipsometry with imperfect compensators," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 68, pp. 1519–1528, 1978.
- [66] N. G. Theofanous, "Error analysis of circular polarizer-analyzer systems for phase retardation measurements," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 4, pp. 2191–2200, 1987.

- [67] P. Lemailet, S. Rivet, F. Pellen, B. LeJeune, et J. Cariou, "Second-harmonic-generation-polarimeter calibration by means of a quartz plate," *Applied Optics*, vol. 46, no. 21, pp. 4793–4803, 2007.
- [68] B. LeJeune, J. Marie, P. Gerliguand, J. Cariou, et J. Lotrian, "Mueller matrix formalism in imagery : An experimental arrangement for noise reduction," *SPIE*, vol. 2265, pp. 443–451, 1994.
- [69] E. Compain, S. Poirier, et B. Drevillon, "General and self-consistent method for the calibration of polarization modulators, polarimeters, and mueller-matrix ellipsometers," *Applied Optics*, vol. 38, no. 16, pp. 3490–3502, 1999.
- [70] R. Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic Press, 1992.
- [71] P. N. Prasad et D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. John Wiley Sons, 1991.
- [72] H. Rabin et P. P. Bey, "Phase matching in harmonic generation employing optical rotatory dispersion," *Phys. Rev.*, vol. 156, pp. 1010–1016, 1967.
- [73] H. Simon et N. Bloembergen, "Second-harmonic light generation in crystals with natural optical activity," *Phys. Rev.*, vol. 171, pp. 1104–1114, 1968.
- [74] T. M. Lowry et W. R. C. Coode-Adams, "Optical rotatory dispersion. part iii. - the rotatory dispersion of quartz in the infra-red, visible and ultra-violet regions of the spectrum," *Phil. Tran.*, vol. A226, pp. 391–466, 1927.
- [75] T. M. Lowry et C. P. Snow, "The optical rotatory power of quartz on either side of an infra-red absorption band," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A127, pp. 271–278, 1930.
- [76] V. I. Burkov, V. V. Ivanov, V. A. Kizel, et G. S. Semin, "Approximation formulas in theory of gyrotropy," *Optika I Spectroscopia*, vol. 37, pp. 740–744, 1974.
- [77] S. Chandrasekhar, "Optical rotatory dispersion of crystals," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A259, pp. 531–553, 1961.
- [78] L. I. Katzin, "The rotatory dispersion of quartz," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, pp. 2367–2370, 1964.
- [79] T. Bürer et L. I. Katzin, "Dipole strengths and rotational strengths from dispersion for quartz," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, pp. 2715–2722, 1967.
- [80] G. Ghosh, "Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals," *Opt. Com.*, vol. 163, pp. 95–102, 1999.
- [81] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. Vetterling, et B. P. Flannery, *Numerical recipes in Fortran*. Cambridge University Press, 1992.

- [82] K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. King, H. M. Gordon, H. E. Katz, et C. W. Dirk, "Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 6, no. 7, pp. 1339–1350, 1989.
- [83] S. F. Hubbard, R. G. Petschek, K. D. Singer, N. D. Sidocky, C. Hudson, L. C. Chien, C. C. Henderson, et P. A. Cahill, "Measurements of kleinman-disallowed hyperpolarizability in conjugated chiral molecules," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, no. 1, pp. 289–301, 1998.
- [84] G. Aldea, H. Gutiérrez, J. M. Nunzi, G. Chitanu, M. Sylla, et B. C. Simionescu, "Second harmonic generation diagnostic of layer-by-layer deposition from dispersed red 1 functionalized maleic anhydride copolymer," *Optical Materials*, vol. 29, no. 12, pp. 1640–1646, 2007.
- [85] S. F. Hubbard, R. G. Petschek, et K. D. Singer, "Spectral content and dispersion of hyper-rayleigh scattering," *Opt. Letters*, vol. 21, no. 21, pp. 1774–1776, 1996.
- [86] G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, et A. Persoons, "High-frequency demodulation of multiphoton fluorescence in long-wavelength hyper-rayleigh scattering," *Opt. Letters*, vol. 24, no. 6, pp. 403–405, 1999.
- [87] G. Olbrechts, K. Clays, K. Wostyn, et A. Persoons, "Fluorescence-free hyperpolarizability values by near-infrared, femtosecond hyper-rayleigh scattering," *Synth. Metals*, vol. 115, no. 1-3, pp. 207–211, 2000.
- [88] N. W. Song, T.-I. Kang, S. C. Jeoung, S.-J. Jeon, B. R. Cho, et D. Kim, "Improved method for measuring the first-order hyperpolarizability of organic nlo materials in solution by using the hyper-rayleigh scattering technique," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 261, no. 3, pp. 307–312, 1996.
- [89] C. Dhénaut, *Diffusion harmonique de la lumière*. Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, 1995.
- [90] J. Zyss, T. C. Van, C. Dhenaut, et I. Ledoux, "Harmonic rayleigh scattering from nonlinear octupolar molecular media : the case of crystal violet," *Chem. Phys.*, vol. 177, no. 1, pp. 281–296, 1993.
- [91] C. S. Oliveira, K. P. Branco, M. S. Baptista, et G. L. Indig, "Solvent and concentration effects on the visible spectra of tri-para-dialkylamino-substituted triarylmethane dyes in liquid solutions," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, vol. 58, no. 13, pp. 2971–2982, 2002.
- [92] L. M. Lewis et G. L. Indig, "Solvent effects on the spectroscopic properties of triarylmethane dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 46, no. 3, pp. 145–154, 2000.

- [93] G. Revillod, *Diffusion hyper Rayleigh des assemblages moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [94] Y. Maruyama, M. Ishikawa, et H. Satozono, "Femtosecond isomerization of crystal violet in alcohols," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 26, pp. 6257–6263, 1996.
- [95] P. Kaatz et D. P. Shelton, "Polarized hyper-rayleigh light scattering measurements of nonlinear optical chromophores," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 20, pp. 3918–3929, 1996.
- [96] T. W. Chui et K. Y. Wong, "Study of hyper-rayleigh scattering and two-photon absorption induced fluorescence from crystal violet," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 4, pp. 1391–1396, 1998.
- [97] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, et M. A. Stammers, "Measurement of first hyperpolarizabilities by hyper-rayleigh scattering," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 4, pp. 1445–1453, 1996.
- [98] G. Mao, *Hyper-Rayleigh Scattering Studies of Kleinman-Disallowed Nonlinear Properties*. Thèse de Doctorat, Case Western Reserve University, 2007.

Table des figures

1	Interféromètre de type Mach-Zehnder	5
1.1	Repère du laboratoire et angles d'Euler	12
2.1	Ellipse de polarisation	27
2.2	Différents états de polarisation.	29
2.3	Modification de l'état de polarisation par un système optique	30
2.4	Disposition du polarimètre	32
2.5	Nappe de conditionnement pour 6 combinaisons de positions de lames incrémentées à pas constant	37
2.6	Minimum du nombre de conditionnement en fonction de l'angle de dé- tection pour 6 mesures	37
2.7	Nappe de conditionnement pour 64 combinaisons de positions de lames incrémentées à pas constant	39
2.8	Minimum du nombre de conditionnement en fonction de l'angle de dé- tection pour 64 mesures	39
2.9	$\sigma \frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}$ en fonction du nombre de conditionnement pour le pNA	42
2.10	$\sigma \frac{\beta^2}{\beta_{1ss}^2}$ en fonction du nombre de conditionnement pour le Cristal Violet	43
2.11	Montage expérimental du polarimètre hyper-Rayleigh	44
2.12	Architecture de la source laser	45
2.13	Linéarité des détecteurs	49
3.1	Disposition du montage de calibration individuelle des lames.	53
3.2	Évolution du nombre de conditionnement pour 32 positions du polariseur de sortie	56
3.3	Montage expérimental de calibration individuelle des lames	58
3.4	Étalonnage de la lame d'entrée à 1064 nm.	59
3.5	Étalonnage de la lame d'entrée à 1265 nm.	60

3.6	Étalonnage de la lame de sortie à 532 nm.	61
3.7	Étalonnage de la lame de sortie à 632,5 nm.	62
3.8	Disposition du montage de calibration des lames au moyen d'un milieu convertisseur de longueur d'onde	63
3.9	Axe optique dans le plan de la lame de quartz	66
3.10	Axe optique perpendiculaire au plan de la lame de quartz	66
3.11	Rotation d'une polarisation incidente verticale et de l'onde de seconde harmonique générée par celle-ci lors de la propagation dans la lame de quartz	67
3.12	Modulation des termes d'amplitudes du signal de seconde harmonique en fonction de l'épaisseur de la lame	73
3.13	Modulation des termes d'amplitudes du signal de seconde harmonique pour une épaisseur de lame donnée.	74
3.14	Montage expérimental de calibration des lames de phase au moyen d'une lame de quartz	75
3.15	Évolution du nombre de conditionnement pour 72 positions du polariseur de sortie	77
3.16	Composantes harmoniques obtenues par rotation du polariseur.	79
3.17	Nappe de conditionnement pour la calibration de la lame d'entrée	84
3.18	$(A_{2\alpha_p}^e, B_{2\alpha_p}^e)$ mesurés et calculés en utilisant les paramètres estimés de la lame d'entrée.	86
3.19	$(A_{2\alpha_p}^s, B_{2\alpha_p}^s)$ mesurés et calculés en utilisant les paramètres estimés de la lame de sortie.	91
4.1	Structure de la molécule de DR1 en conformation <i>trans</i> et <i>cis</i> ainsi que les spectres d'absorption du DR1 dissout dans l'acétone et dans le chloroforme	95
4.2	Disposition du montage polarimétrique simple	96
4.3	Évolution de $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ et du carré de l'anisotropie non-linéaire ρ^2 en fonction de l'anisotropie plane u pour des molécules de symétrie C_{2v} [24].	99
4.4	Montage expérimental du polarimètre simple	100
4.5	Modulation de l'intensité détectée en fonction de la position angulaire de la lame demi onde d'entrée pour le DR1 dissout dans du chloroforme à $\lambda = 1265 \text{ nm}$	102
4.6	Changement de repère entre le repère du laboratoire (X, Y, Z) et le repère lié au détecteur (X', Y', Z')	103

4.7	Évolution de l'intensité du signal de seconde harmonique détecté pour le DR1 dissout dans du chloroforme à 1265 nm	106
4.8	Évolution de l'intensité du signal de seconde harmonique détecté pour le DR1 dissout dans de l'acétone à 1265 nm	107
4.9	Structure de la molécule de Cristal Violet et spectre d'absorption du Cristal Violet dissout dans l'acétone	109
4.10	Évolution de l'intensité du signal de seconde harmonique détecté pour du Cristal Violet dissout dans de l'acétone à 1064 nm	110
A.1	Schémas de symétries planes simples et d'une symétrie cubique présentant des réductions importantes dans la décomposition cartésienne du tenseur β	118
B.1	Disposition du montage polarimétrique simple	125
D.1	Propagation de l'erreur pour un cas non linéaire	131

Résumé

La détermination expérimentale des composantes du tenseur d'hyper-polarisabilité β est essentielle au développement de nouvelles molécules possédant des propriétés d'optique non-linéaire. La diffusion harmonique de la lumière (DHL) correspond à un phénomène de diffusion non linéaire de la lumière pour laquelle les molécules considérées sont dans une solution isotrope. Du fait des fluctuations d'orientations et de positions des molécules, seules six observables, où invariants orientationnels, sont mesurables par DHL. Afin de déterminer expérimentalement ces six observables, nous avons mis au point un polarimètre à lame de phase tournantes fonctionnant avec une source laser impulsionnelle accordable en longueur d'onde et dédié aux mesures de diffusion harmonique de la lumière. Nous avons dans un premier temps optimisé l'architecture du montage polarimétrique en nous appuyant sur la réduction du nombre de conditionnement de la matrice d'appareil, réduisant par la même les erreurs statistiques. Puis nous avons étalonné le montage au moyen d'un échantillon référence dédié à la conversion de longueur d'onde, afin de réduire les erreurs systématiques. Enfin, nous avons réalisé des mesures de diffusion harmonique de la lumière sur deux molécules connues, le DR1 et le Cristal Violet.

Abstract

The experimental determination of the first-order optical rank-3 hyperpolarizability tensor β is paramount for the development of new molecules endowed with non-linear optical properties. Hyper-Rayleigh scattering (HRS) is a non-linear light scattering technique where the molecules are within an isotropic solution. Because of orientational and statistical fluctuations, only six observables, i.e. six rotational invariants, are measured by HRS. So as to experimentally determine these six observables, we developed and implemented a dual-rotating-retarders polarimeter operating with a tunable pulse laser source and designed for hyper-Rayleigh scattering measurements. The experimental setup was first optimized by reducing the condition number of the polarization processing matrix, thus reducing the statistical errors. Then we calibrated the setup by using a reference sample devoted to wavelength conversion, so as to reduce the systematic errors. Finally, we performed HRS measurements on two well-known molecules, DR1 and Crystal Violet.